

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique
de la matière condensée

Professeur J. Muller

STRUCTURE ELECTRONIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES

POUR DES COMPOSES DE TYPE

"CHLORURE DE CESIUM" ET "CHIMNEY LADDER"

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
mention physique

par

Christian P. SUSZ
de Russin (GE)

Thèse No 1758

GENEVE

Imprimerie de la TRIBUNE DE GENEVE

1976



UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique
de la matière condensée

Professeur J. Muller

STRUCTURE ELECTRONIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES

POUR DES COMPOSES DE TYPE

"CHLORURE DE CESIUM" ET "CHIMNEY LADDER"

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
mention physique

par

Christian P. SUSZ
de Russin (GE)

Thèse No 1758

GENEVE

Imprimerie de la TRIBUNE DE GENEVE

1976



de Messieurs

La faculté des sciences, sur le préavis ~~du professeur~~ J. MULLER, professeur
ordinaire et directeur de thèse, E. PARTHE, professeur ordinaire
(Cristallographie structurale) et J.-M. MEYER, professeur assistant
(Faculté de Médecine)

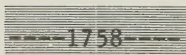
autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les
propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 14 juillet 1976

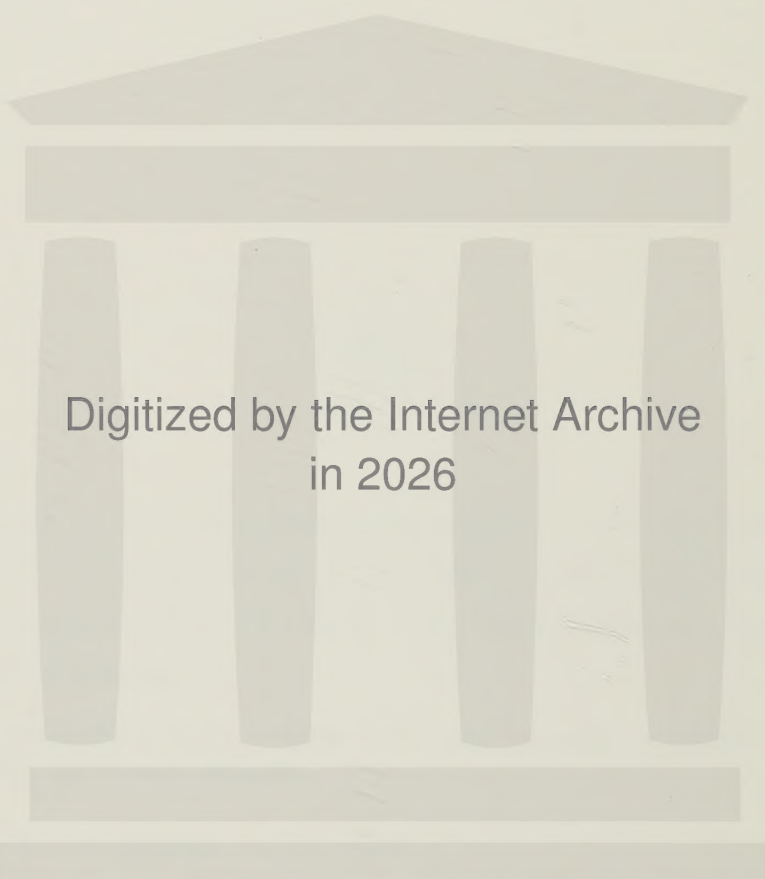
Le Doyen :

Jean MULLER

Thèse



A MON PERE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

T A B L E D E S M A T I E R E S

1. <u>INTRODUCTION</u>	1
2. <u>METHODES EXPERIMENTALES</u>	3
2.1 Caméra à rayons X à haute température	3
2.2 Résistivité électrique à haute température	5
3. <u>TRANSFERT ELECTRONIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES POUR DES COMPOSES DU TYPE B2</u>	7
3.1 <u>Notions générales</u>	7
3.1.1 Structure	7
3.1.2 Phases B2 d'éléments de transition	9
3.1.3 Near-neighbor-diagram	11
3.1.4 Electronégativité	12
3.2 <u>Préparation des échantillons</u>	14
3.2.1 Eléments de base	14
3.2.2 Synthèse des alliages	14
3.3 <u>Mesures et analyse des résultats</u>	15
3.3.1 Stabilité de la phase et transfert électronique	15
3.3.2 Structure électronique	21
3.3.4 Systèmes Nb - Ru et Ta - Ru	30
Constantes réticulaires et métallographie	36
Résistivité électrique	37
Diffraction X à haute température	42
Analyse thermique différentielle	44
Diagramme de phases	48
3.3.5 Système V - Os	50
Liquidus - solidus	50
Phase Al5	51
Phases cubiques	56
3.4 <u>Conclusions</u>	59

4. TRANSITIONS DE PHASES DEPLACIVES POUR DES COMPOSES DU TYPE "CHIMNEY LADDER"

4.1 <u>Introduction</u>	61
4.2 <u>Notions générales</u>	64
4.2.1 Diagrammes de phases	64
4.2.2 Structures à température ambiante	68
4.2.3 Transition de phases	72
4.2.4 But et moyens	75
4.3 <u>Préparation des échantillons</u>	76
4.3.1 Eléments de base	76
4.3.2 Synthèse des alliages à base de germanium et de silicium	77
4.3.3 Synthèse des alliages de Ru - Sn	78
4.3.4 Préparation des échantillons pour la mesure de la résistivité électrique	78
4.3.5 Tirage d'un monocristal de Ru_2Ge_3	79
4.3.6 Préparation métallographique	79
4.4 <u>Mesures et analyse des résultats</u>	80
4.4.1 Métallurgie	
Fusion au four à arc et surfusion	80
Formation de Ru_2Ge_3	81
Diagramme de phases de Ru - Sn	83
4.4.2 Observations métallographiques	90
Relations entre plan de macles et axes cristallographiques	91
Ru_2Sn_3	96
Ru_2Ge_3 à haute température	96
4.4.3 Diffractométrie aux rayons X	98
Ru_2Ge_3 à haute température	98
Ru_2Sn_3 à basse température	100
4.4.4 Mesures de résistivité électrique, d'effet Hall, de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique	103
Effet d'impuretés à basse température	116
Ru_2Ge_3 à haute température : transition de phases	118
Ru_2Sn_3 : transition de phases	120
4.5 <u>Conclusions</u>	121

5. LISTE DES REFERENCES

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires du département de physique de la matière condensée de l'Université de Genève.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur J. Muller qui a dirigé cette recherche et m'a fait constamment bénéficier de ses connaissances.

Ma plus vive reconnaissance va aux Professeurs E. Parthé et K. Yvon du laboratoire interdisciplinaire de cristallographie aux rayons X de la Faculté des sciences, ainsi qu'à leurs collaborateurs, pour m'avoir souvent conseillé et toujours mis leur laboratoire à disposition.

J'ai également bénéficié des connaissances des Professeurs J. Sierro et F. Heiniger, que je remercie pour leurs amicales discussions.

Je tiens à remercier spécialement le Dr R. Flükiger. Les discussions que j'ai eues avec lui, nombreuses et amicales, ainsi que ses suggestions, m'ont encouragé à réaliser ce travail.

Ma reconnaissance va également au Dr P. Spitzli, au Dr A. Junod et à Monsieur A. Paoli pour les mesures de chaleur spécifique, au Dr A. Treyvaud et à Monsieur M. Pelizzone pour les mesures de susceptibilité magnétique, à Monsieur J. L. Jorda pour la réalisation des trempes ultra-rapides et à Monsieur M. Christen pour la mesure de l'effet Hall.

Je remercie également le Professeur Jean - Marc Meyer, de la Section de Médecine dentaire de la Faculté de Médecine de l'Université de Genève, pour avoir mis à ma disposition un microscope métallographique avec étage "haute température", le centre de recherche de BBC à Dätwil pour m'avoir donné libre accès à son installation de mesure de la susceptibilité à haute température ainsi que le laboratoire de cristallographie de Alusuisse à Neuhausen pour avoir mis à ma disposition un diffractomètre à poudre avec rattachement à haute température.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration de Monsieur A. Naula pour les travaux sur les fours à haute température, de Monsieur D. Zufferey pour les travaux de métallographie, de Monsieur A. Schweizer pour les composants en quartz et en alumine et de Mlle E. Fellouse pour les mesures de la température critique supraconductrice ainsi que pour la réalisation des figures de ce mémoire.

Enfin je tiens à remercier l'Atelier de l'Ecole de Physique pour le soin apporté à la réalisation de nombreux composants mécaniques, en particulier pour la construction du four pour la mesure d'analyse thermique différentielle, ainsi que Mademoiselle B. Manigley pour avoir dactilographié ce texte.

Cette étude a bénéficié du soutien matériel du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

I N T R O D U C T I O N

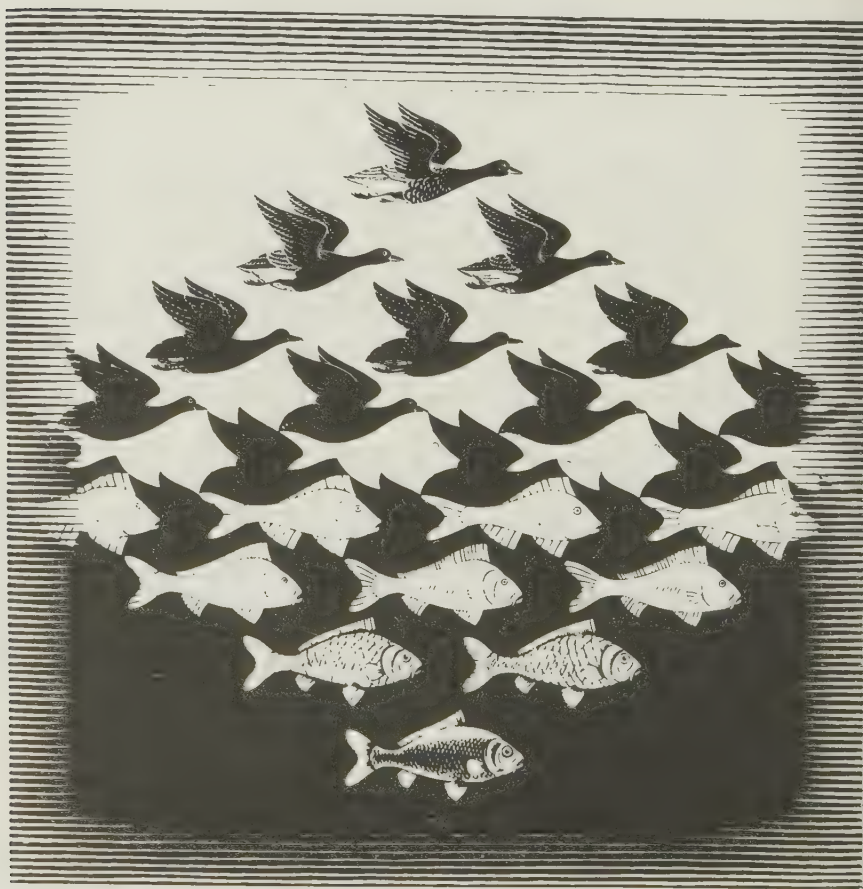
La connaissance exacte de la symétrie du réseau cristallin en fonction de la température et de la concentration est une information indispensable pour comprendre les propriétés physiques des matériaux.

En général, les modifications de structure cristalline que subit un alliage, lorsque la température varie, est caractérisée par un changement important du réseau cristallin. L'étude est facilitée par le fait qu'il est possible d'analyser les propriétés physiques des différentes phases à température ambiante ou à basse température après avoir gelé un état à haute température par une trempe, opération qui est toujours possible si le changement de symétrie du corps nécessite un effet de diffusion atomique.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à des composés subissant des modifications mineures de leur réseau cristallin en fonction de la température. Ces transitions sont caractérisées par le fait qu'il n'est pas possible de retenir par trempe les phases "haute température" car les changements de symétrie ne nécessitent pas d'effet de diffusion (transitions de phases déplacives). Dans ce cas, l'étude de la stabilité doit être menée en fonction de la température par l'observation de la variation des propriétés physiques.

Nous avons ainsi déterminé expérimentalement, en accord avec la théorie Landau, les domaines d'existence ainsi que les modes de formation et de décomposition d'alliages issus de la structure B2 (chlorure de césium) et de composés du type "Chimney Ladder". Parmi les méthodes utilisées, la mesure de la résistivité électrique à haute et à basse température s'est montrée d'une grande efficacité.

Nous montrons d'autre part avec un modèle simple, que la contraction de la maille (par rapport aux rayons des atomes libres) observée pour l'ensemble des composés A B de structure B2 d'éléments de transition est associée à un transfert électronique de l'élément A vers l'élément B.



2. METHODES EXPERIMENTALES

Les techniques de synthèse et de mesure utilisées lors de ce travail sont suffisamment connues et ne sont pas décrites dans ce mémoire. Nous présentons ici quelques remarques concernant la caméra Guinier-Lenné à haute température et la technique de mesure de la résistivité électrique à haute température sur des barrettes.

2.1 Caméra à rayons X à haute température

Une telle caméra* est employée avec succès dans de nombreux laboratoires pour examiner les transitions de phase de minéraux ou de composés organiques et inorganiques. A notre connaissance, cette méthode n'a pas donné de bons résultats pour l'étude des métaux et des alliages en raison des difficultés causées par le support d'échantillon. Un support d'échantillon idéal aurait les propriétés suivantes :

1. Transparence aux rayons X
2. Maintient immobiles des poudres de diamètre de l'ordre de 40 microns de diamètre.
3. Doit être plan afin que les raies de diffraction soient fines et que l'on puisse distinguer de petits effets.
4. Ne pas réagir à haute température avec le composé étudié.
5. Ne pas montrer trop de raies de diffraction rendant difficile l'étude du composé.

Les différentes méthodes proposées par le fabricant n'ont pas pu être utilisées pour des poudres métalliques :

* Manufacturée par Enraf Nonius, Delft, Pays-Bas

1. La méthode consistant à remplir de fins capillaires en quartz a le désavantage de présenter de larges raies de diffraction et de trop absorber les rayons X.
2. La méthode utilisant un réseau de Pt n'a pas non plus donné satisfaction par le fait que la poudre tombe à haute température.
3. La méthode de fixation de l'échantillon avec un ciment réfractaire est problématique du fait des qualités exceptionnelles que devrait posséder ce ciment :
 - pas de réaction avec la substance à haute température
 - absorption faible des rayons X
 - adhère au réseau de Pt
 - peut se dissoudre après l'exposition
 - possède un spectre de diffraction simple

Nous avons modifié le support de la caméra [2.1] de telle manière que le support d'échantillon soit horizontal et non plus vertical comme dans la version originale. Le réseau de Pt peut alors être avantageusement remplacé par deux feuilles de mica entre lesquelles la poudre est maintenue immobile durant l'expérience.

En raison de la faible absorption des rayons X par le mica et de la faible épaisseur de la couche diffractante nous avons obtenu des raies de diffraction fines et relativement intenses. Il est possible d'autre part de choisir l'orientation du mica de telle manière qu'aucune raie de diffraction due au support ne soit visible. Cette méthode est malheureusement limitée à 1000°C par la décomposition du mica. A plus haute température, des plaques fines de BeO peuvent être employées.

2.2 Résistivité électrique à haute température

Nous avons mesuré la résistance électrique par la méthode des quatre points sur des barrettes de 10 à 30 mm de longueur et de section carrée de 1 à 1,5 mm de côté, à basse et à haute température.

Les barrettes ont été coupées avec la scie à fil à l'électroérosion, puis polies sur toutes les faces.

A basse température, le contact thermique entre l'échantillon et le thermocouple est facilement réalisable et les contacts électriques sont assurés :

1. par quatre fils de Pd soudés par point
2. par quatre fils de Cu fixés avec une solution colloïdale d'argent si pour des raisons de trop grande résistivité ou de friabilité de l'échantillon la soudure par point n'est pas réalisable.

A haute température, nous avons mesuré la résistivité électrique dans un four à induction, soit sous haut vide, soit sous une pression de quelques atmosphères d'Ar. Afin de garantir l'homogénéisation de la température dans la zone de mesure, nous avons placé les échantillons et le thermocouple au centre d'une enceinte formée par deux cylindres concentriques autour desquels se trouvait le susceptible. Ces cylindres ainsi que les couvercles ont été coupés dans des feuilles de Ta de 0,1 mm d'épaisseur.

Les températures ont été mesurées à l'aide d'un thermocouple (W 3 % Re / W 25 % Re) protégé par une gaine d'alumine. Les mesures de Flükiger [2.2] montrent que dans ces conditions, le gradient de température dans l'enceinte de mesure ne dépasse pas 5 à 10 °C à 1700 °C.

Pour réaliser les contacts de mesure, nous avons choisi le Mo parmi les métaux réfractaires pour quatre raisons :

1. Température de fusion élevée
2. Réactivité faible à haute température
3. Peut être soudé par point facilement
4. Propriétés mécaniques acceptables

Les échantillons pouvant être soudés par point avec le Mo sont mesurés avec la cellule représentée à la figure 1a. Pour les échantillons insoudables par point, les contacts sont assurés par quatre couteaux de Mo (fig 1b). Les deux couteaux inférieurs (mesure de la différence de potentiel) sont fixés sur un disque de stumatite alors que les deux couteaux supérieurs (amenées de courant) sont libres de se déplacer verticalement le long de quatre axes d'alumine. La pression assurant les contacts est donnée par la masse des couteaux supérieurs (approximativement 10 g chacun). Le thermocouple est placé à 0,5 mm du centre de l'échantillon

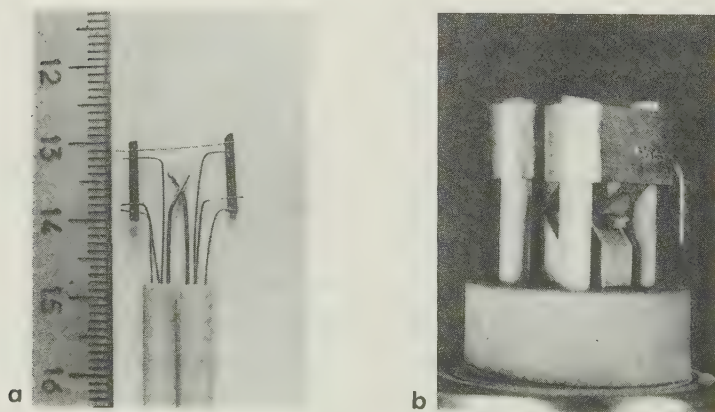


Fig 1. Cellules de mesure de la résistivité électrique à haute température
 a) contacts assurés par soudure par point.
 b) contacts assurés par pression.

3. TRANSFERT ELECTRONIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES POUR DES COMPOSES DU TYPE B2.

3.1. NOTIONS GENERALES

3.1.1 Structure

Plusieurs centaines de phases binaires cristallisent dans la structure ordonnée du chlorure de césium CsCl (type B2) à la composition stoechiométrique A B.

Originellement, cette structure était connue comme une structure ionique, cependant la très grande quantité de phases métalliques existantes fait que cette structure est essentiellement formée de composés métalliques.

Cette structure peut être visualisée (Fig. 1) par l'interpénétration de deux sous-réseaux cubiques α et β , les atomes A occupant les sites α et les atomes B occupant les sites β . Chaque site α est entouré de 8 sites équivalents β et vice-versa. Chaque atome A a donc 8 plus proches voisins B (CN = 8).

Si cet arrangement s'étend sur des milliers de diamètres atomiques, la structure est dite ordonnée à longue distance. Cet ordre à longue distance diminue la symétrie de la structure cristalline, ce qui fait que cet ordre est détectable par des raies de diffraction aux rayons X supplémentaires : les raies de surstructure. L'intensité de ces raies est directement liée au paramètre d'ordre à longue distance.

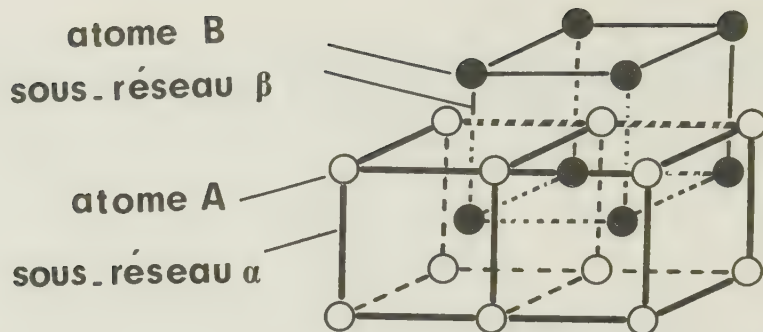


Fig 1 Arrangement ordonné des atomes dans un composé stoechiométrique de structure B2

Dans le cas où la probabilité d'occupation d'un site est équivalente pour chaque sorte d'atomes, la structure ne possède pas d'ordre à longue distance et correspond à la structure cubique centrée A2. Les facteurs de diffusion étant équivalents pour les deux sites, les réflexions s'annulent pour $h+k+l = 2n+1$.

	Structure désordonnée	Structure ordonnée
Exemple	Vanadium	Chlorure de césium
Type de structure	A2	B2
Groupe d'espace	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Positions atomiques	(0,0,0) V ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) V	(0,0,0) Cs ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) Cl
Réseau de Bravais	cubique corps centré	cubique primitif
Nb atomes/maille	2	2
Condition d'extinction	$h+k+l = 2n+1$	-----

Tableau 1 Structures A2 et B2

3.1.2 Phases B2 d'éléments de transition

Beck [3.1] a remarqué que la composition équiatomique de beaucoup d'alliages d'éléments de transition était occupée par des composés de structure B2, à domaine d'existence très étroit, et que l'existence de cette phase dépendait de la localisation des deux partenaires dans le tableau périodique des éléments.

Ceci est illustré à la figure 2 pour les composés AB, A étant un élément des groupes du Cr, du V, du Ti et du Sc, B étant un élément des groupes du Cr, du Mn, du Fe, du Co, du Ni, du Cu et du Zn.

Nous remarquons avec Nevitt [3.2]

- 1) Le groupe du Cr ne forme aucun composé B2
- 2) Les composés B2 se forment de préférence avec deux partenaires symétriques par rapport au groupe du Cr
- 3) Les composés à base d'un des éléments du groupe du Sc sont très nombreux, principalement avec le groupe du Cu.
- 4) D'autre part, il y a très peu de composés formés par 2 éléments placés à gauche du groupe du Cr ou de 2 éléments placés à droite du groupe du Cr.

Composés ordonnés avec un élément A de structure A2

V, Nb, Ta, Cr, Mo et W, cristallisent dans la structure A2. Nous remarquons qu'il n'y a que peu de systèmes à base de ces éléments qui forment une phase intermédiaire B2 avec un autre élément de transition. On peut constater les tendances suivantes :

- a) Immiscibilité complète (Cr-Cu, V-Ag, V-Cu)
- b) Formation préférentielle des phases A15 et σ (V-Co, V-Rh, Cr-Co par exemple)

- c) Apparition de la phase ordonnée à partir de 20 % B ; cette phase ordonnée B2 est, dans la majorité des cas, instable pour la composition stoechiométrique (V-Ru, Ta-Ru, Nb-Ru, V-Os, Ti-Rh, Ti-Ir etc)
- d) Miscibilité complète: pas d'ordre même à la composition stoechiométrique (V-Nb, V-Cr, V-Mo par exemple)

	Cr Mo W	Mn Tc Re	Fe Ru Os	Co Rh Ir	Ni Pd Pt	Cu Ag Au	Zn Cd Hg
Cr/Mo/W							
V/Nb/Ta							
Ti/Zr/Hf							
Sc/Y/RE							

Fig. 2 Localisation des composés AB de phase B2 existants.
 en blanc : pas de composés
 hachures légères : peu de composés,
 hachures grasses : nombreux composés,

Transition de phase près de la composition stoechiométrique.

A part le système V-Os, les alliages de composition proche de la composition stoechiométrique des systèmes cités au point c précédent possèdent une structure ordonnée très semblable de la structure B2. La structure est légèrement tétragonale ou légèrement orthorhombique selon les cas et s'est formée par transition de phase déplacive à partir de la structure B2 [3.3].

Flükiger et al. [3.4] et Chu et al. [3.5] ont montré pour V-Ru que les variations des propriétés électroniques, peuvent être interprétées comme provenant d'une réduction de la surface de Fermi et du nombre de porteurs de charge associée à la déformation cristallographique tétragonale.

Les structures tétragonale B2 *, ou orthorhombique B2 ** suivant la concentration et la température, seraient stabilisées par la réduction de l'énergie libre électronique.

3.1.3 Near-neighbor-diagram

Représentons sur la figure 3, la structure B2 dans le plan (1,1,0). Nous remarquons que trois contacts entre plus proches voisins sont possibles : un contact AA, un contact BB et un contact AB.

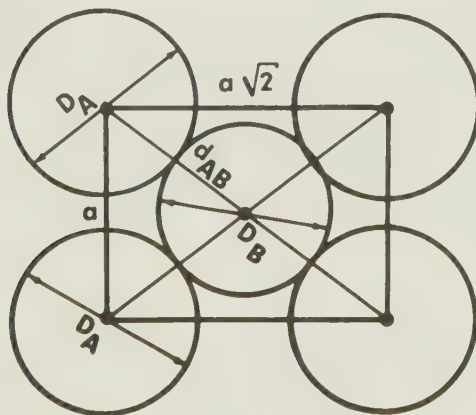


Fig. 3 plan (1,1,0) de la structure B2

Définissons avec Pearson [3.6] un paramètre réduit de contrainte pour ces trois contacts, D_A et D_B étant les diamètres atomiques et a étant la dimension de la maille.

$$\text{Contact AA : } \frac{D_A - a}{D_B} = 0$$

$$\text{Contact BB : } \frac{D_A - a}{D_B} = \frac{D_A - D_B}{D_B} = \frac{D_A}{D_B} - 1$$

$$\text{Contact AB : } \frac{D_A - a}{D_B} = \frac{D_A - \frac{2}{\sqrt{3}} d_{AB}}{D_B} = -\frac{1}{\sqrt{3}} + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \frac{D_A}{D_B}$$

La figure 4 représente alors le near-neighbor-diagram (n-n-d) pour une série de composés de structure B2. Nous remarquons que la quasi totalité des points représentatifs est située au-dessus de la ligne de contact AB ce qui fait que la structure est fortement comprimée selon cette direction. D'autre part, la répartition de ces points montre que c'est ce contact qui détermine la dimension de la maille. Nous pourrions supposer alors dans la suite que cette structure peut être décrite en première approximation en ne tenant compte que des premiers plus proches voisins (CN=8).

3.1.4 Electronégativité

Il est bien connu que pour les composés ioniques de structure B2, la stabilité est contrôlée par un facteur électrochimique. Il en est probablement de même pour les composés métalliques de cette structure.

En effet, lorsque le facteur électrochimique est important, le domaine de composition sur lequel une phase intermédiaire est homogène tend à être extrêmement restreint. De plus, l'arrangement ordonné est beaucoup plus stable que l'arrangement statistique.

Nous montrons au paragraphe 3.3.1, avec un modèle simple, que la forte contraction observée pour la plus grande majorité des composés de structure B2 sur le n-n-d, est étroitement liée à la différence d'électronégativité des deux partenaires A et B, en supposant un transfert électronique de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif.

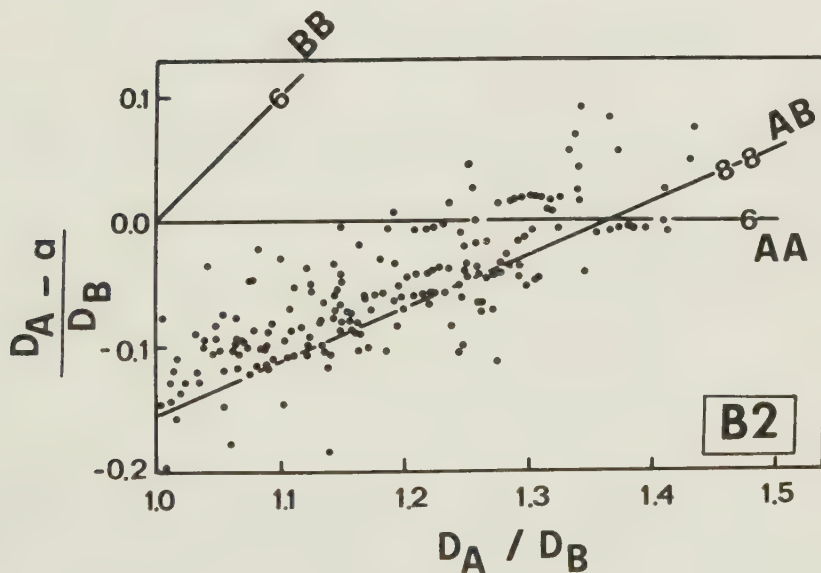


Fig. 4 Near-neighbor-diagram pour la structure B2.

3.2.1 Eléments de base

Les éléments utilisés dans ce travail, la pureté et la provenance sont cités dans le tableau 2.

Elément	Pureté	Forme	Origine
Sc	99,9	morceaux	Nuclear Corp. of America
Y	99,5	morceaux	Johnson Matthey
Cu	99,99	barreau	Johnson Matthey
Zn	99,9995	poudre	Koch Light Lab. Ltd.
V	99,8	copeaux	Johnson Matthey
Nb	99,5	poudre	Johnson Matthey
Ta	99,9	poudre	Ciba A.G.
Ru	99,9	éponge	Johnson Matthey

Tableau 2 Eléments utilisés dans ce travail.

3.2.2 Synthèse des alliages de structure B2

Les échantillons de structure B2 ont été fondus au four à arc sous pression réduite d'Ar à l'exception des échantillons de Sc - Cu - Zn et Y - Cu - Zn qui ont été préparés en deux étapes pour limiter l'évaporation :

1. réaction des composants dans des ampoules de quartz à 900 °C pendant 24 h.
2. fonte sous 40 atmosphères d'Ar dans un creuset à lévitation dans le four à haute pression.*

Les différents échantillons ont été recuits à des températures aussi proches que possible du point de fusion afin de garantir l'homogénéité. Les mesures de résistivité ainsi que les observations métallographiques ont été faites sur les barrettes coupées avec la scie à fil à l'électroérosion. Les échantillons du système Nb - Ru ont été attaqués avec une solution de $1 \text{ HF} + 1 \text{ HNO}_3 + 1 \text{ H}_2\text{O}$ avec un courant de 1 A/cm^2 .

* le four ainsi que le creuset ont été obligeamment mis à disposition par le Dr. E. Walker.

3.3 MESURES ET ANALYSE DES RESULTATS

3.3.1 Stabilité de la phase et transfert électronique

Nous avons remarqué dans le n-n-d (fig. 4) que la liaison entre les premiers plus proches voisins était déterminante, et que la distance séparant les centres des deux atomes A et B (d_{AB}) était pour la grande majorité des cas inférieure à la somme des rayons des deux atomes ($r_A + r_B$). La liaison est donc une conséquence d'une forte affinité chimique entre les deux partenaires.

Nous supposons que la contraction de la structure est associée à la variation de la somme des deux rayons atomiques causée par un transfert électronique d'un des partenaires vers l'autre :

$$r_A + r_B \xrightarrow{\text{tf}} r_A^* + r_B^* = d_{AB} = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Nous proposons alors un modèle simple pour évaluer ce transfert électronique :

1. L'interaction dominante est l'interaction entre premiers plus proches voisins A et B.

2. Supposons les atomes sphériques :

$$V_A^* = \frac{4\pi}{3} \cdot (r_A^*)^3 \qquad V_B^* = \frac{4\pi}{3} \cdot (r_B^*)^3$$

3. Supposons que lors du transfert, la somme des volumes soit conservée :

$$V_A + V_B = V_A^* + V_B^*$$

4. Les rayons des atomes r_A et r_B pour CN = 8 sont calculés à partir des rayons pour CN = 12 de Teatum, Gschneider et Waber [3.7] en utilisant la relation de Pauling [3.8].
5. Le transfert électronique est déterminé en comparant le rayon r^* de l'élément le moins électronégatif avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt [3.9].
6. Le sens du transfert est déterminé par le paramètre de l'électronégativité de Miedema [3.10] et [3.11].

Ce modèle nous permet de calculer le paramètre X défini par:

$$X = \frac{(r_A^*/r_B^* + 1)^3}{(r_A^*/r_B^*)^3 + 1} = \frac{4 \cdot \pi \cdot d_{AB}^3}{3 \cdot (V_A + V_B)}$$

Nous avons alors déterminé à la figure 5 les valeurs de r_A^*/r_B^* compatibles avec le sens du transfert électronique possible en observant le signe de la différence des électronégativités $\Delta\phi^*$ des deux partenaires A et B:

$$\Delta\phi^* = \phi_B^* - \phi_A^*$$

$$\Delta\phi^* = \phi_B^* - \phi_A^* > 0 \implies A \xrightarrow{tf} B$$

Les rayons sont donnés par les expressions :

$$r_B^* = \frac{d_{AB}}{(r_A^*/r_B^*) + 1} \qquad r_A^* = \frac{(r_A^*/r_B^*) \cdot d_{AB}}{(r_A^*/r_B^*) + 1}$$

Définissons de plus un paramètre réduit de contraction ctr :

$$ctr = \frac{(r_A + r_B) - d_{AB}}{(r_A + r_B)}$$

Les résultats du calcul pour les composés stoechiométriques de structure B2 à base de métaux de transition sont donnés dans le tableau 2. Pour les constantes réticulaires, nous nous sommes référés à [3.1].

Nous remarquons une bonne corrélation entre le paramètre de contraction et le transfert électronique (Fig. 6b), bien que ce modèle soit rudimentaire.

Cette relation est corroborée par une relation analogue entre le transfert électronique et la différence des électronégativités (Fig. 6a).

Ces deux approches indépendantes, permettent de déterminer une valeur probable du transfert soit en connaissant la dimension de la maille élémentaire, soit en utilisant les électronégativités des éléments de Miedema. [3.10]. Les paramètres de Miedema sont proportionnels aux électronégativités de Pauling, mais sont d'un usage plus pratique du fait des différences entre certains éléments (groupe VIII, en particulier).

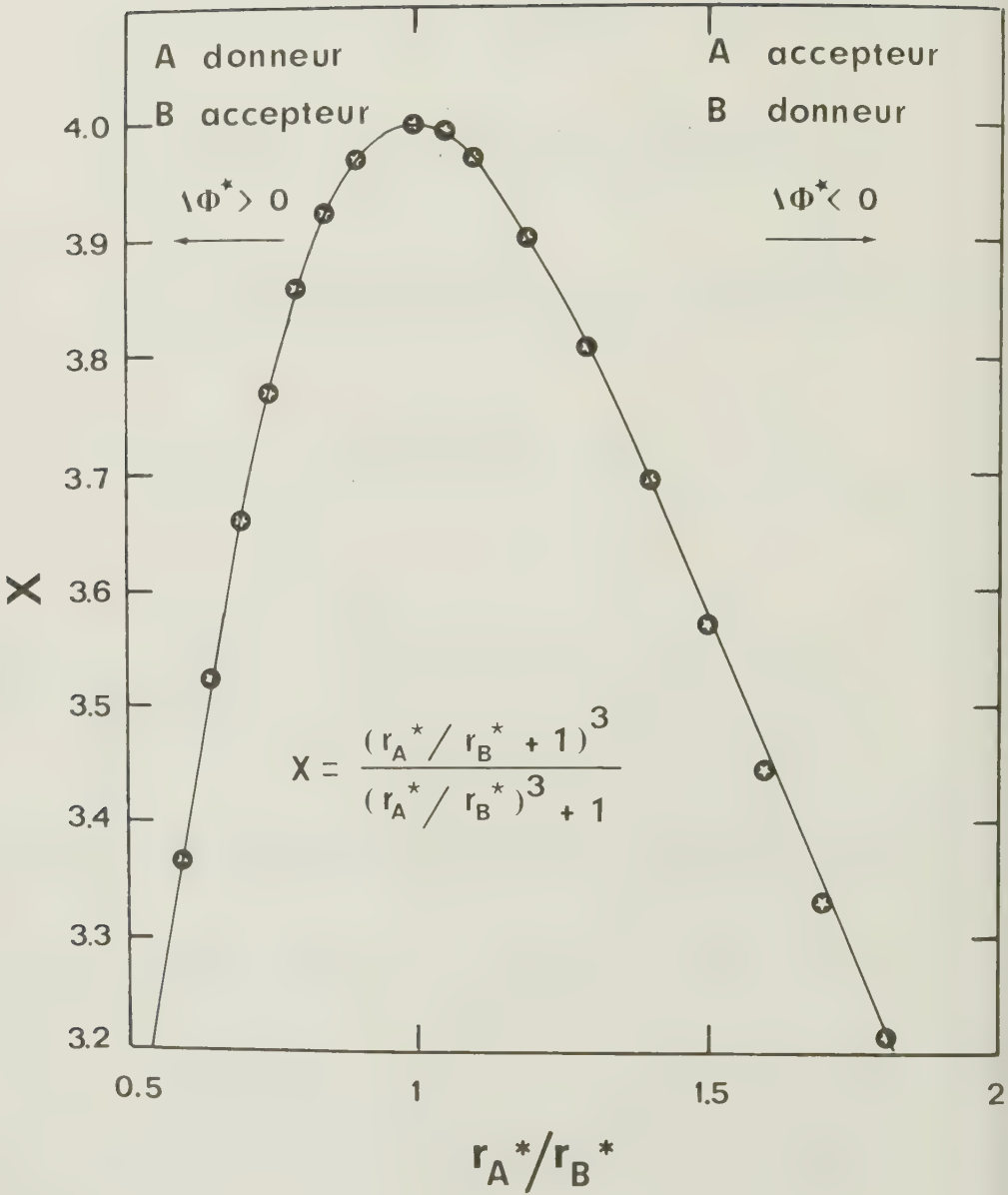


Fig 5 Se référer au texte à la page 16

Z_A	Z_B	r_A	r_B	d_{AB}	ctr	r_A^*/r_B^*	r_A^*	r_B^*	tf	$\phi_B^* - \phi_A^*$	
		Å	Å	Å	%		Å	Å	e1	v	
21	27	1.588	1.199	2.724	3.527	2.276	0.65	1.073	1.651	1.60	2.1
21	28	1.588	1.193	2.746	3.631	1.255	0.69	1.121	1.624	1.35	2.35
21	29	1.588	1.225	2.820	3.837	-0.238	0.79	1.244	1.575	0.85	1.6
21	44	1.588	1.286	2.774	3.481	3.486	0.63	1.072	1.702	1.55	2.55
21	45	1.588	1.292	2.776	3.474	3.597	0.63	1.073	1.703	1.55	2.4
21	46	1.588	1.323	2.843	3.636	2.333	0.69	1.161	1.682	1.10	2.75
21	47	1.588	1.392	2.955	3.849	0.846	0.79	1.304	1.651	0.70	1.4
21	77	1.588	1.304	2.776	3.440	3.997	0.62	1.062	1.714	1.65	2.55
22	26	1.409	1.221	2.577	3.707	2.007	0.72	1.078	1.498	1.3	1.53
22	27	1.409	1.199	2.590	3.844	0.682	0.79	1.143	1.447	0.8	1.7
22	28	1.409	1.193	2.611	3.960	-0.346	0.89	1.229	1.381	0.5	1.95
22	43	1.409	1.307	2.693	3.884	0.837	0.81	1.205	1.488	0.6	1.9
22	44	1.409	1.286	2.659	3.816	1.350	0.77	1.156	1.502	0.75	2.15
22	76	1.409	1.300	2.659	3.763	1.860	0.75	1.139	1.519	0.8	2.15
23	26	1.293	1.221	2.520	4.019	-0.241					0.68
23	43	1.293	1.307	2.620	4.091	-0.756					1.05
26	27	1.221	1.199	2.474	4.274	-2.238					0.17
39	29	1.748	1.225	3.011	3.803	-1.281	0.76	1.300	1.711	1.4	1.65
39	45	1.748	1.292	2.954	3.438	2.831	0.62	1.131	1.823	2.0	2.45
39	47	1.748	1.392	3.132	3.823	0.245	0.78	1.368	1.754	1.2	1.45
40	27	1.549	1.199	2.769	3.901	-0.750	0.83	1.256	1.513	1.25	1.95
40	44	1.549	1.286	2.817	3.826	0.631	0.78	1.234	1.583	1.25	2.15
40	76	1.549	1.300	2.826	3.815	0.816	0.77	1.229	1.597	1.25	2.4
45	25	1.292	1.211	2.642	4.690	-5.560					-0.65
45	26	1.292	1.221	2.581	4.322	-2.693					-0.47
46	25	1.323	1.211	2.742	5.037	-8.199					-1.0
46	29	1.323	1.225	2.578	4.125	-1.181					-1.15
57	47	1.824	1.392	3.286	4.046	-2.164					1.6
67	79	1.713	1.389	3.073	3.767	0.921	0.75	1.317	1.756	1.2	2.3
68	79	1.704	1.389	3.061	3.761	1.025	0.75	1.312	1.749	1.2	2.3
71	79	1.681	1.389	3.028	3.738	1.355	0.73	1.277	1.750	1.2	2.3
79	25	1.389	1.211	2.819	5.027	-8.417					-0.35
21	78	1.588	1.334	2.832	3.560	3.086	0.67	1.136	1.696	1.3	2.55
21	79	1.588	1.389	2.918	3.719	1.968	0.73	1.231	1.687	1.0	2.1
67	47	1.713	1.392	3.112	3.904	-0.238	0.83	1.411	1.700	0.85	1.6
68	29	1.704	1.225	2.972	3.869	-1.472	0.81	1.330	1.642	1.1	1.8
68	45	1.704	1.292	2.913	3.480	2.763	0.63	1.126	1.787	2.3	2.6
68	47	1.704	1.392	3.100	3.898	-0.138	0.83	1.406	1.694	0.85	1.6
69	46	1.693	1.323	2.979	3.688	1.225	0.71	1.237	1.742	1.6	2.95
69	77	1.693	1.304	2.903	3.460	3.142	0.63	1.122	1.781	2.3	2.75
71	29	1.681	1.225	2.936	3.840	-1.023	0.79	1.296	1.640	1.15	1.8
71	45	1.681	1.292	2.879	3.457	3.147	0.63	1.113	1.766	1.95	2.6
71	46	1.681	1.323	2.959	3.667	1.494	0.7	1.218	1.740	1.50	2.95
71	47	1.681	1.392	3.067	3.872	0.211	0.81	1.372	1.694	0.85	1.6
71	77	1.681	1.304	2.886	3.448	3.333	0.62	1.104	1.781	2.0	2.75
72	27	1.527	1.199	2.741	3.897	-0.546	0.82	1.235	1.506	1.0	1.8
72	43	1.527	1.307	2.832	3.920	0.077	0.85	1.300	1.531	0.7	2.0
72	44	1.527	1.286	2.793	3.830	0.716	0.78	1.223	1.569	1.0	2.25
72	76	1.527	1.300	2.805	3.833	0.779	0.78	1.229	1.576	1.0	2.25
73	43	1.414	1.307	2.747	4.097	-0.954					1.25
66	29	1.720	1.225	2.997	3.887	-1.773	0.82	1.350	1.647	1.05	1.8
66	47	1.720	1.392	3.125	3.918	-0.403	0.85	1.436	1.689	0.85	1.6
64	29	1.749	1.225	3.035	3.890	-2.062	0.82	1.367	1.667	1.15	1.8
64	47	1.749	1.392	3.159	3.918	-0.578	0.85	1.451	1.707	0.75	1.6
62	47	1.749	1.392	3.185	4.015	-1.406					1.6
60	47	1.768	1.392	3.223	4.072	-2.002					1.8
59	30	1.775	1.341	3.185	4.037	-2.219					-
59	47	1.775	1.392	3.238	4.095	-2.241					1.6
58	30	1.662	1.341	3.208	4.713	-6.815					-
58	47	1.662	1.392	3.250	4.711	-6.421					1.6

TABLEAU 2 Résultats du calcul de transfert électronique pour les composés stoechiométriques de structure B2 A base d'éléments de transition.

Dans ce tableau, les éléments sont désignés par leur numéro atomique Z

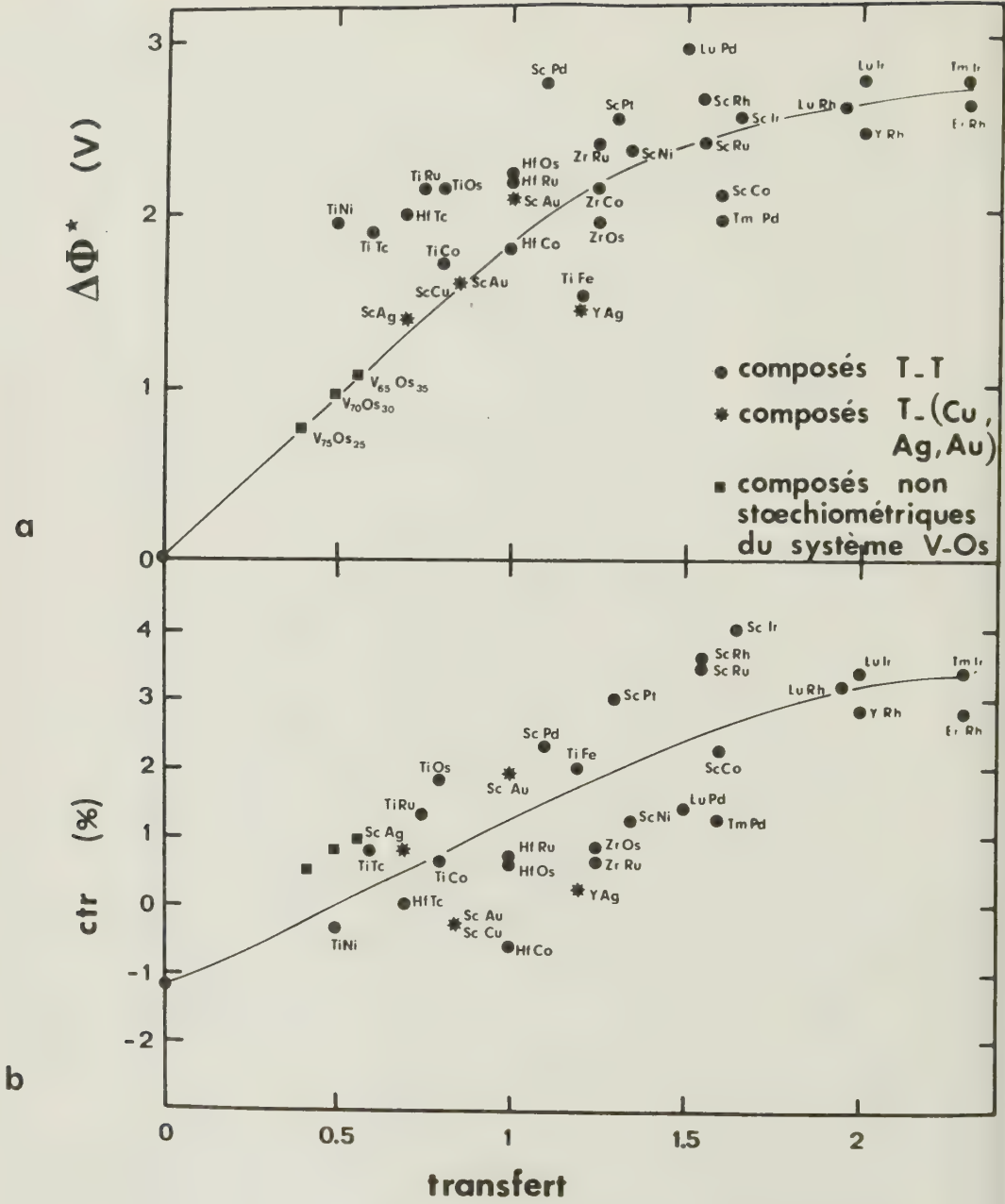


Fig. 6 Relations entre le transfert électronique, le paramètre de contraction de la maille et la différence d'électronégativité des deux partenaires A et B .

3.3.2 Structure électronique

Modèle de Miedema

La connaissance de la densité d'états au niveau de Fermi est d'extrême importance pour évaluer le comportement des propriétés électroniques. Pour un solide, la contribution des électrons à la chaleur spécifique est proportionnelle, à basse température, à la densité d'états au niveau de Fermi :

$$\gamma \cdot T = \frac{2}{3} \pi^2 \cdot k^2 \cdot N(E_F) \cdot T$$

Miedema [3.12] a proposé un modèle empirique par lequel les métaux de transition, dans leurs alliages binaires, contribuent individuellement à la chaleur spécifique électronique totale. Pour un alliage binaire $A_{(1-x)} B_x$, il écrit :

$$\gamma_{AB} = (1-x) \cdot \gamma_A + x \cdot \gamma_B$$

De plus il a déterminé empiriquement pour chaque série d'éléments (3d, 4d et 5d) une relation $\gamma(Z^*)$ entre le coefficient de la chaleur spécifique électronique et le nombre d'électrons de valence, ce qui permet d'écrire pour un alliage binaire :

$$\gamma_{AB} = (1-x) \cdot \gamma(Z_A^*) + x \cdot \gamma(Z_B^*)$$

où Z^* est le nombre d'électrons de valence dans l'alliage, c'est-à-dire la valence électronique des éléments corrigée du transfert électronique t_f entre A et B.

Nous nous proposons de tester dans ce paragraphe le modèle du transfert électronique avec quelques composés du type B2.

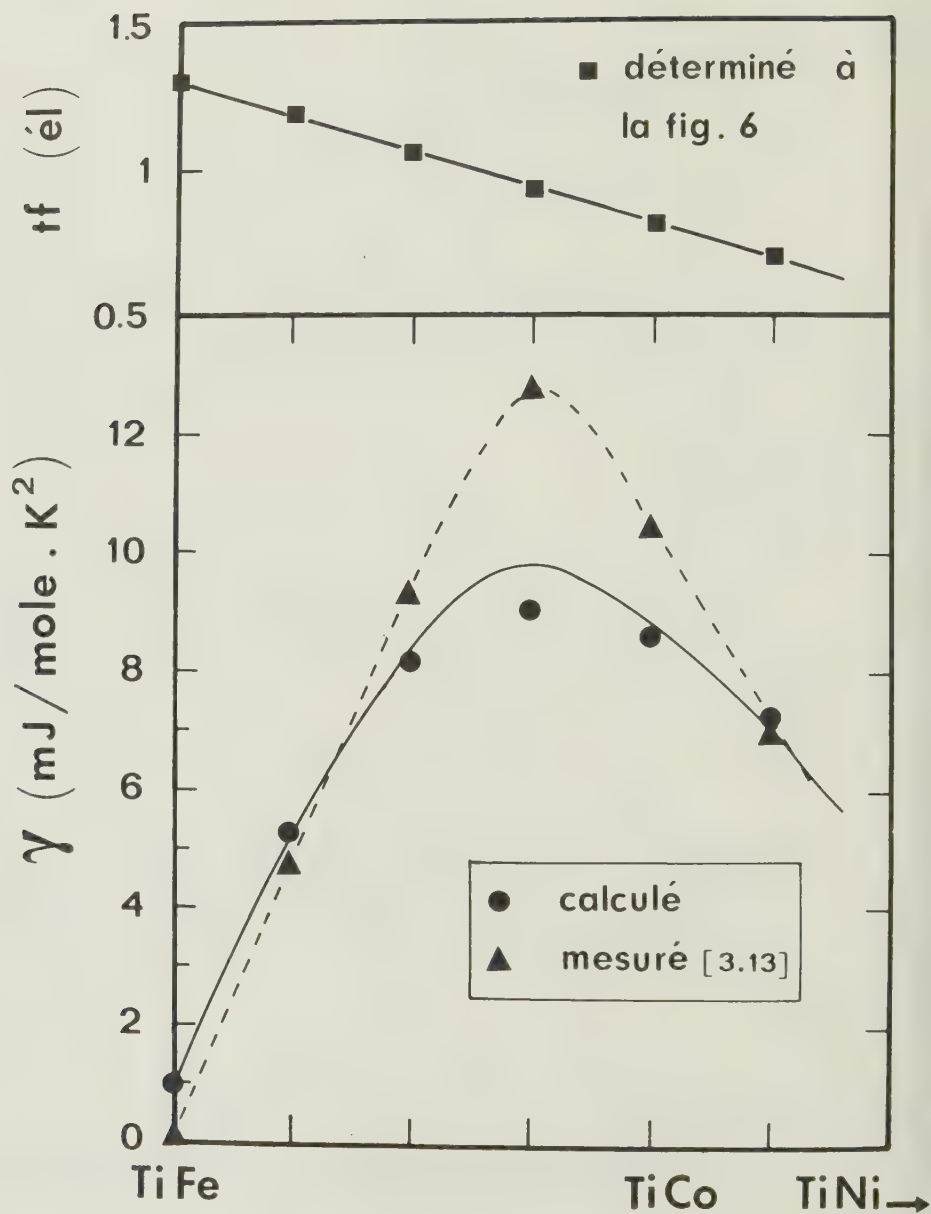
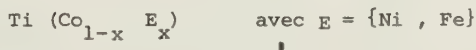


Fig. 7 Transfert électronique et coefficient de chaleur spécifique électronique pour le système TiFe - TiCo - TiNi .

Ti Fe - Ti Co - Ti Ni

Le système pseudoternaire Ti Fe - Ti Co - Ti Ni, à 1175 °C pour lequel la chaleur spécifique électronique montre un maximum à une concentration électronique moyenne e/a de 6,4 électrons/atome [3.13] est un bon exemple pour tester le modèle du transfert : Nous supposons, du fait de la proximité de Fe, Co et Ni dans le tableau périodique, que nous avons un alliage à deux composants :



Le coefficient γ est alors donné par :

$$\gamma = 0,5 \cdot \left\{ \gamma^{3d}(Z_{\text{Ti}}^*) + (1-x) \cdot \gamma^{3d}(Z_{\text{Co}}^*) + x \cdot \gamma^{3d}(Z_{\text{E}}^*) \right\}$$

Nous obtenons un bon accord entre les valeurs expérimentales [3.13] et les valeurs calculées en utilisant les résultats du paragraphe précédent pour calculer le transfert électronique (fig. 7).



Des calculs de structure électronique par la méthode de KKR par Yamashita [3.14] et Belakhovsky [3.15], prévoient un renforcement de la densité d'états au niveau de Fermi de Sc Cu à Sc Zn, dans l'approximation d'une bande rigide, ainsi que de YCu à Y Zn. Pour la série d'alliages synthétisés, (fig. 8) le renforcement de la densité d'états est confirmé par la variation mesurée * de la susceptibilité magnétique à température ambiante.

* mesurée par le Dr. A. Treyvaud.

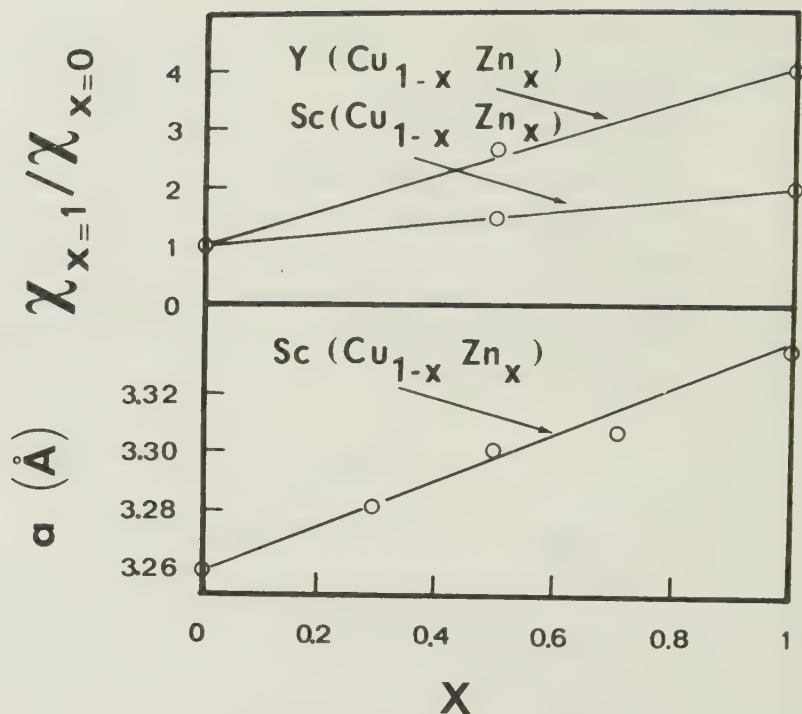


Fig 8 Constante réticulaire a et variation de la susceptibilité magnétique χ à température ambiante pour les composés du type B2 des systèmes $Sc (Cu_{1-x} Zn_x)$ et $Y (Cu_{1-x} Zn_x)$.

En vertu de la variation monotone de la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration et, sur la base des mesures de chaleur spécifique de Pierre 3.16, pour $Y Cu$: $\gamma = 3,47$, $Y Cu_{0,9} Zn_{0,1}$: $\gamma = 6,7$, et pour $Y Cu_{0,8} Zn_{0,2}$: $\gamma = 6,95 \text{ mJ/mole K}^2$, nous pouvons raisonnablement nous attendre à un coefficient de chaleur spécifique pour $Y Zn$ de l'ordre de 10 mJ/mole K^2 .

En dépit de la densité d'états relativement élevée pour un composé de structure B2, ces composés n'ont pas montré de transition de phase supraconductrice. Des mesures de résistivité électrique n'ont pas montré non plus de transitions de phase cristallographiques à basse température. Ces composés ont un coefficient thermique de résistivité de $6,2 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm/K}$ pour $ScCu$ et de $8 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cm/K}$ pour $Sc Zn$.

3.3.3 Supraconductivité

La chaleur spécifique électronique des alliages de transition montre un minimum dans la région de 6 électrons de valence moyen par atome, γ augmentant dans les phases cubiques entre 6 et 7 é/l/at. Le système V-Ru est un exemple typique, la phase cubique (A2 et B2) s'étendant jusqu'à 47 % à température ambiante [3.4]. V-Ru montrent les températures supraconductrices les plus élevées parmi les composés B2.

Estimation du transfert électronique pour V-Ru

La dimension relativement grande de la maille ($c/a < 0$) ne permet pas de calculer dans ce cas le transfert électronique. Néanmoins la différence des électronégativités entre V et Ru laisse supposer un transfert électronique important.

S'il n'y avait pas de transfert, et en suivant la variation empirique $\gamma(Z)$ de Miedema, γ devrait décroître de façon monotone de 9,9 pour le vanadium à 6,5 mJ/mole K^2 pour $V_{0.5}Ru_{0.5}$, tandis que les valeurs expérimentales montrent un minimum prononcé à 20 % Ru environ.

Sur la figure 9, nous avons reporté pour les composés $V_{1-x}Ru_x$, les valeurs expérimentales [3.4] ainsi que les valeurs calculées en choisissant un transfert de 1,2 électrons à 46 % Ru :

$$\gamma = (1-x) \cdot \gamma^{3d}(Z_V^*) + x \cdot \gamma^{4d}(Z_{Ru}^*)$$

L'accord est bon pour les deux phases cubiques A2 et B2. Pour les concentrations proches de 50 %, les fortes chutes de γ et de T_c sont associées à une instabilité de la phase cubique avant que la densité d'états n'atteigne son maximum.

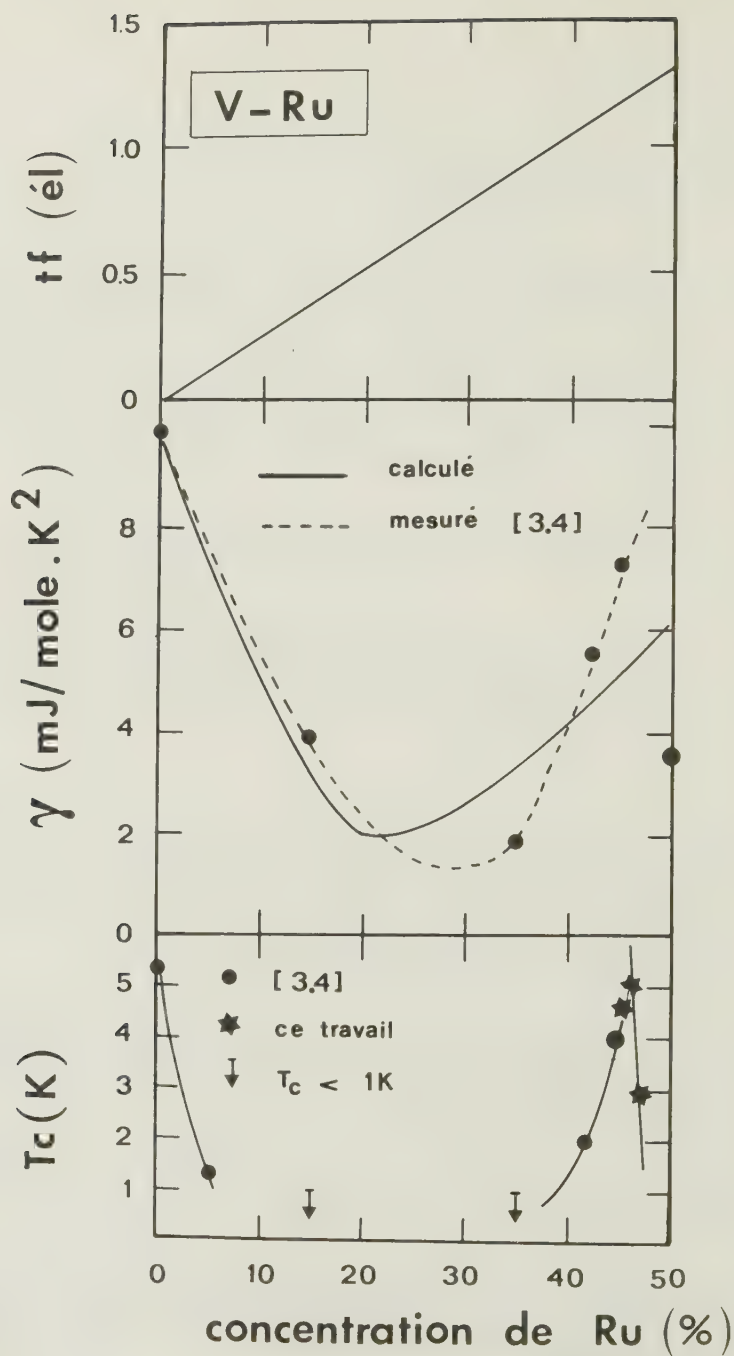


Fig. 9 Transfert, chaleur spécifique électronique et température de transition supraconductrice pour les phases cubiques du système V-Ru .

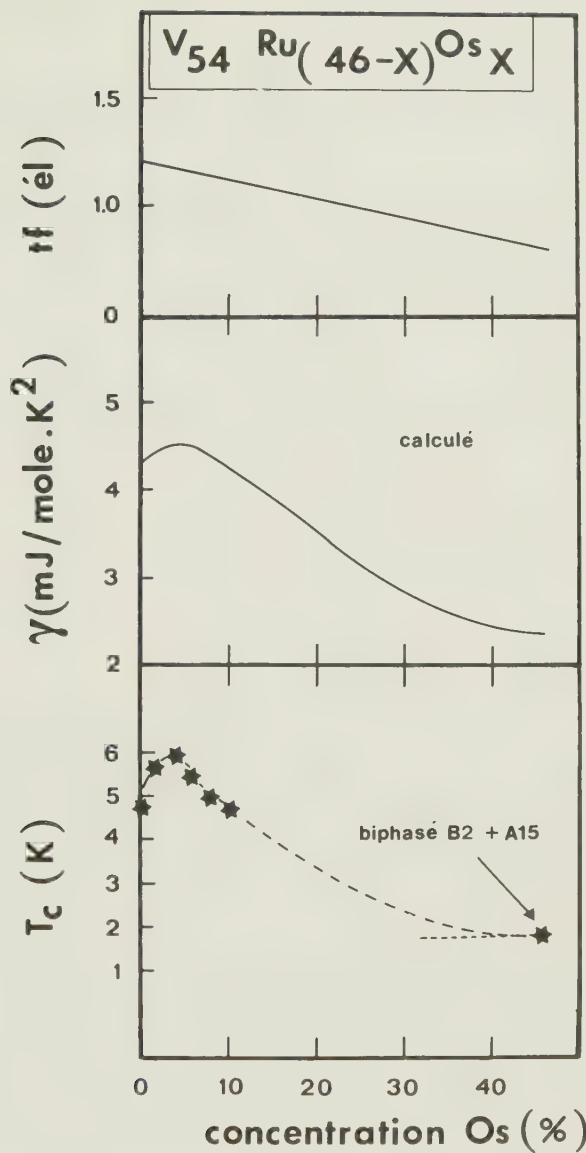
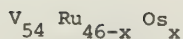


Fig. 10 Corrélation entre la température de transition supraconductrice et le coefficient de chaleur spécifique électronique calculé pour une série d'alliages de structure B2 $\text{V}_{54} \text{Ru}_{46-x} \text{Os}_x$

Il se confirme en outre que la variation de la température de transition supraconductrice suit bien la variation de γ .

Nous nous posons alors la question : existe-t-il des domaines de structure B2 dans les systèmes pseudo-ternaires V - Ru - X pour lesquels le coefficient de chaleur spécifique électronique est plus élevé que pour le système binaire et alors quel serait T_c ?

Prenons comme exemple la série de composés :



Nous déduisons du modèle que γ (calculé) varie en fonction de la concentration x , bien que le nombre d'électrons moyen par atome soit constant dans toute la série ($e/a = 6,38$), car le transfert électronique n'est pas constant. Pour $x = 0$, il a été évalué au paragraphe précédent à 1,2 ; pour $x = 46$ il est d'après la figure 6 de l'ordre de 0,8.

Nous obtenons un très bon accord (fig. 10) entre la variation de la température de transition supraconductrice T_c et la variation de γ calculée en fonction de la concentration, en supposant une variation linéaire du transfert dans le domaine pseudo-ternaire et en calculant γ par la relation

$$\gamma = 0,54 \cdot \gamma_{\text{V}}^{3d} (Z_{\text{V}}^*) + (0,46 - x) \cdot \gamma_{\text{Ru}}^{4d} (Z_{\text{Ru}}^*) + x \cdot \gamma_{\text{Os}}^{5d} (Z_{\text{Os}}^*)$$

Le tableau 3 donne une série de températures critiques pour trois systèmes pseudo-ternaires ; la température critique la plus élevée est de 6,5 K pour $\text{V}_{52,5} \text{Ru}_{40} \text{Rh}_{7,5}$.

COMPOSITION (at %)			Structure	T _c (K)
V	Ru	Os		
54	44	02	B2	5,65
54	42	04	B2	5,85
54	40	06	B2	5,40
54	38	08	B2	4,90
54	36	10	B2	4,70
52	44	04	B2*	-
56	40	04	B2	3,69
58	38	04	B2	1,90
56	30	14	B2	2,95
58	20	22	B2	1,40
60	10	30	B2*	-
50	40	10	B2*	-
52	38	10	B2	6,10
52	40	08	B2	6,1
50	36	14	B2*	-
52	34	14	B2	5,85
50	30	20	B2	5,80
52	30	18	B2	5,80
50	20	30	B2	4,5
50	33	17	B2	5,7
52	34	14	B2	5,17
44	30	26	B2*+ A3	3,6
46	30	24	B2*+ A3	3,4
48	30	22	B2*+ A3	3,3
V	Ru	Re		
50	47	03	B2*	-
50	35	15	B2	-
50	40	10	B2	4,4
50	45	05	B2	5,0
V	Ru	Rh		
56	40	04	B2	6,36
52,5	40	7,5	B2	6,50

TABLEAU 3 Températures de transition supraconductrice de quelques composés de structure B2 d'élément de transition (B* = structure CsCl déformée).

3.3.4 Systèmes Nb - Ru et Ta - Ru

La formation des phases de structure B2 d'éléments de transition est en général congruente, plus rarement péritectique ou est dans certains cas favorisée par une tendance à l'ordre à partir de la solution solide A2, cubique centrée.

Pour plusieurs systèmes, la structure B2 n'est pas stable à basse température et se transforme, lorsque la température décroît, en différents produits, la phase "haute température" étant parfois retenue par trempe, parfois pas.

Ces transitions non retenues par trempe sont en général des transformations déplacives qui sont particulièrement intéressantes car elles sont la cause de propriétés physiques telles que haute dureté, ferromagnétisme, ferroélectricité, effet de mémoire de forme, disparition de la supraconductibilité etc...

Les diagrammes de phase de ces systèmes comportant de telles transitions sont mal connus du fait de la difficulté des observations qui doivent être faites en fonction de la température, comme c'est le cas pour les composés de V-Ru, Nb - Ru et Ta - Ru pour les concentrations inférieures à 50 % de Ru environ.

A basse température, la dépendance en concentration et en température de la transition de phase déplacive $B2 \rightarrow B2^*$ des composés proches de la composition équiatomique des composés V - Ru a déjà fait l'objet de plusieurs travaux: [3.4] [3.5] et [3.17] .

Nous nous sommes fixé le but de localiser avec précision les transitions de phase du même type, ayant lieu à haute température dans les systèmes Nb - Ru et Ta - Ru, qui ont déjà été étudiés par Schmerling, Das et Lieberman [3.18] [3.19] et [3.20] et de redéterminer les diagrammes de phases de ces deux systèmes qui, avant ce travail, contenaient des informations contradictoires.

Afin d'arriver à ce but, nous avons mesuré :

1. La résistivité électrique à haute et à basse température ($4,2 \text{ K} < T < 2100 \text{ K}$) par la méthode des quatre points pour des alliages de Nb - Ru et de Ta - Ru jusqu'à 70 % Ru.
2. La variation des constantes réticulaires en fonction de la concentration sur des poudres à la caméra Guinier pour les deux systèmes Nb - Ru et Ta - Ru.
3. La variation des constantes réticulaires en fonction de la température jusqu'à 1000°C avec une caméra Guinier-Lenné pour différentes concentrations dans les deux systèmes.
4. Nous avons mesuré par ATD les températures de transition des deux systèmes pour les concentrations comprises entre 40 et 70 % Ru.
5. Une étude métallographique du système Nb - Ru a été faite sur les échantillons refroidis lentement après le recuit d'homogénéisation et sur certains échantillons trempés à haute température.

Mesure de diffraction aux rayons X à haute température sur un échantillon de Ta₅₃ Ru₄₇

Nous avons mesuré des spectres de diffraction aux rayons X à la caméra Guinier-Lenné, en fonction de la température en plaçant la poudre entre deux plaques de mica. Pour Ta₅₃ Ru₄₇ en particulier (fig.11) nous avons observé entre 1100°C et la température ambiante, la décomposition de la phase cubique B2 en deux étapes :

- formation d'une phase tétragonale B2*
- formation d'une phase orthorhombique B2**

Les résultats, lors de différents cyclages en température sont reproductibles et réversibles : aucun effet d'hystérésis n'a pu être observé.

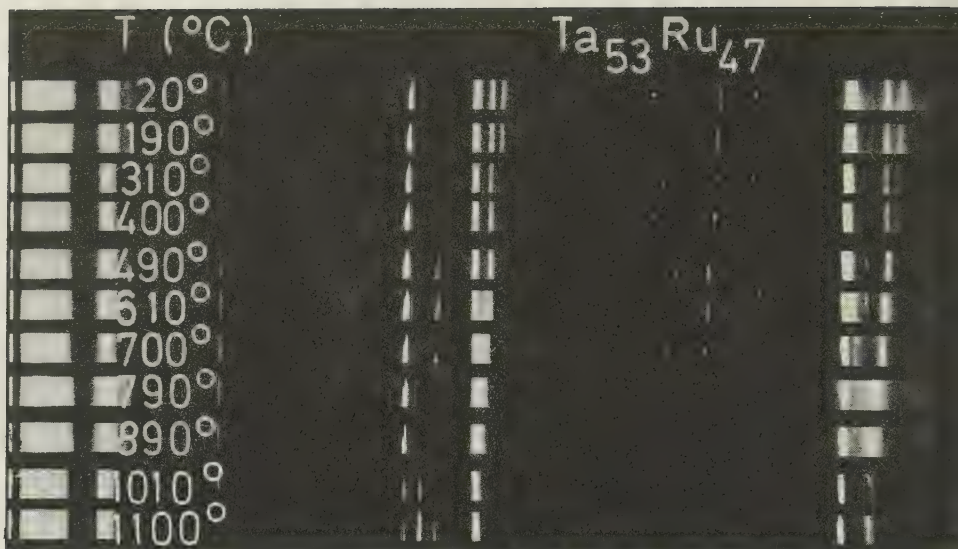


Fig 11 Spectre de diffraction aux rayon X à
haute température ($\text{Ta}_{53}\text{Ru}_{47}$).

Légende de la figure 12

Tous les échantillons ont été attaqués avec une solution de 1 HF + 1 HNO_3 + 1 H_2O avec un courant de 1 A/cm^2 . ($G = 100 \times$).

- a) 30 % Ru refroidi lentement.
- b) 44 % Ru refroidi lentement.
- c) 50 % Ru refroidi lentement.
- d) 54 % Ru trempé à 1600 °C au jet d'Ar.
- e) 54 % Ru trempé à 800 °C au jet d'Ar.
- f) 60 % Ru trempé à 1600 °C au jet d'Ar.
- g) 60 % Ru refroidi lentement.
- h) 62 % Ru refroidi lentement.
- i) 68 % Ru refroidi lentement.
- j) 70 % Ru refroidi lentement.

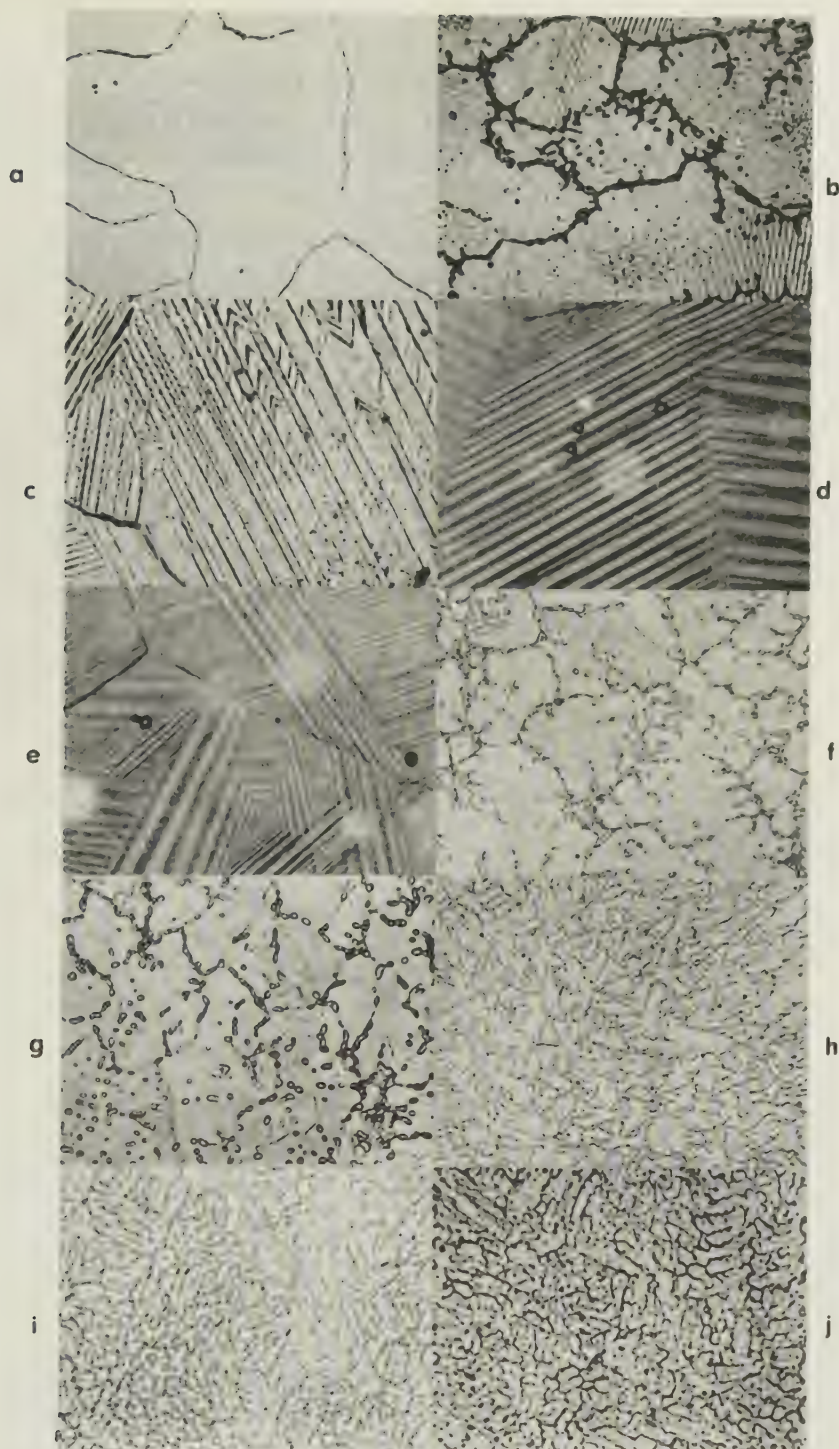


Fig 12 a à 12 j Etude métallographique dans le système Nb - Ru.

La structure de B2* est extrêmement proche de celle de B2, seule une légère déformation tétragonale en modifie la symétrie. A plus basse température, la structure B2** ne peut pas être indexée avec une maille du type B2 déformée orthorhombique, car d'après les intensités du spectre de diffraction c'est la raie d'indice (1,1,0) qui se décompose alors que cette raie n'est pas un doublet dans la structure B2*. Un calcul d'intensité a montré que B2** peut être indexée avec une maille orthorhombique à face C centrée (Tableau 4).

L'aspect métallographique des composés de structure B2* et B2** est extrêmement différent de celui des composés cubiques, en effet, dans la phase B2* chaque grain est mâclé et dans la phase B2**, chaque mâcle est elle-même mâclée. Ceci est illustré pour le système très semblable Nb - Ru (fig. 12a à 12c).

	gr espace	gr ponctuel	positions atomiques
B2	Pm3m	m3m	1 a (0,0,0) 1 b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
B2*	P4/mmm	4/mmm	1 a (0,0,0) 1 d ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
B2**	Cmmm	mmm	2 a (0,0,0) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) 2 c ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

Tableau 4 Symétrie et coordonnées des atomes pour les phases B2 (cubique), B2* (tétragonale) et B2** (orthorhombique).

Constantes réticulaires et métallographie (Nb - Ru)

La variation des constantes réticulaires en fonction de la concentration (fig.13) suggère que la phase B2** possède un large domaine d'homogénéité ($48 < c < 57$ % Ru). Nous remarquons cependant, à la figure 12 que l'aspect métallographique d'un alliage à 50 % est essentiellement différent de celui de l'alliage à 54 %, de plus, cette constatation indique que deux phases orthorhombiques distinctes sont stables à température ambiante dans un intervalle de concentration restreint. Le type de formation est de plus différent. En effet, nous savons que la trempe, aussi rapide soit-elle, ne retient pas la phase cubique à 50 %. A 56 % par contre l'effet de trempe est important (Tableau 5).

T (°C)	état	méthode	dT/dt (°/s)	structure
2000	liquide	splat-cooling	10^7	ortho B2**
1650	solide	Jet Ar	10^3	tetra μ
1200	solide	jet Ar	10^3	tetra μ
1000	solide	jet Ar	10^3	tétra μ
800	solide	jet Ar	10^3	ortho μ^*

Tableau 5 Effet de trempe sur le composé Nb₄₄ Ru₅₆.

Ces résultats indiquent que la phase orthorhombique μ^* à 56 % Ru a vraisemblablement une phase parente tétragonale stable à haute température, dont la formation n'est pas congruente. En effet la trempe ultra-rapide à l'état liquide a retenu la phase cubique B2 qui se décompose en B2** malgré le refroidissement rapide. La transition de phase à 56 % Ru est confirmée par les mesures de résistivité et par ATD. Les intensités des raies de diffraction suggèrent que les structures B2* et μ peuvent être indexées avec une même maille de même que pour B2** et μ^* .

Au delà de 58 % Ru, l'existence d'un équilibre biphasé est prouvé par l'étude cristallographique et l'étude métallographique.

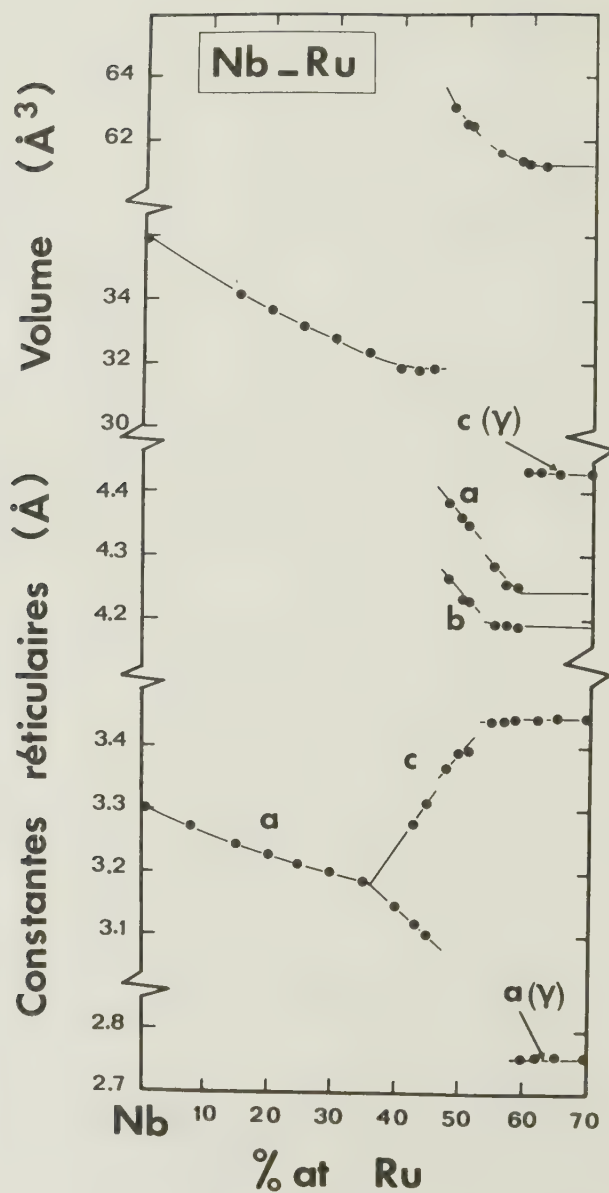


Fig. 13 Paramètres cristallins à température ambiante des composés du système Nb - Ru .

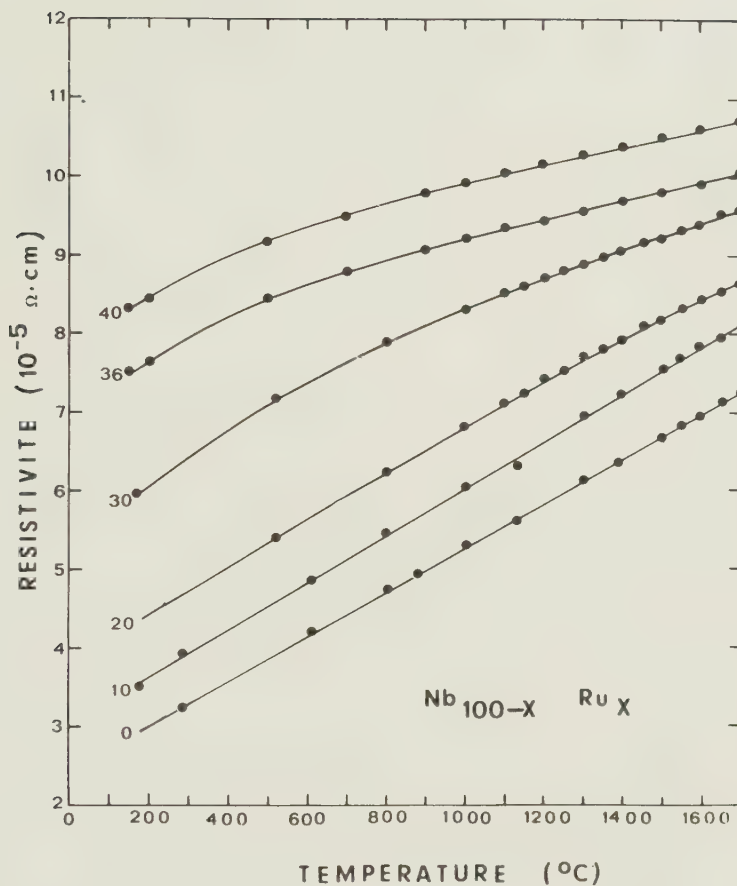


Fig 14a Résistivité électrique à haute température (Nb - Ru).

Résistivité électrique (Nb - Ru)

Nous présentons aux figures 14a, 14b et 14c les résultats de mesure de la résistivité électrique à haute et basse températures pour une série de composés du système Nb - Ru. Nous ne présentons pas ici les mesures correspondantes pour le système Ta - Ru pour lequel les courbes ont qualitativement la même allure.

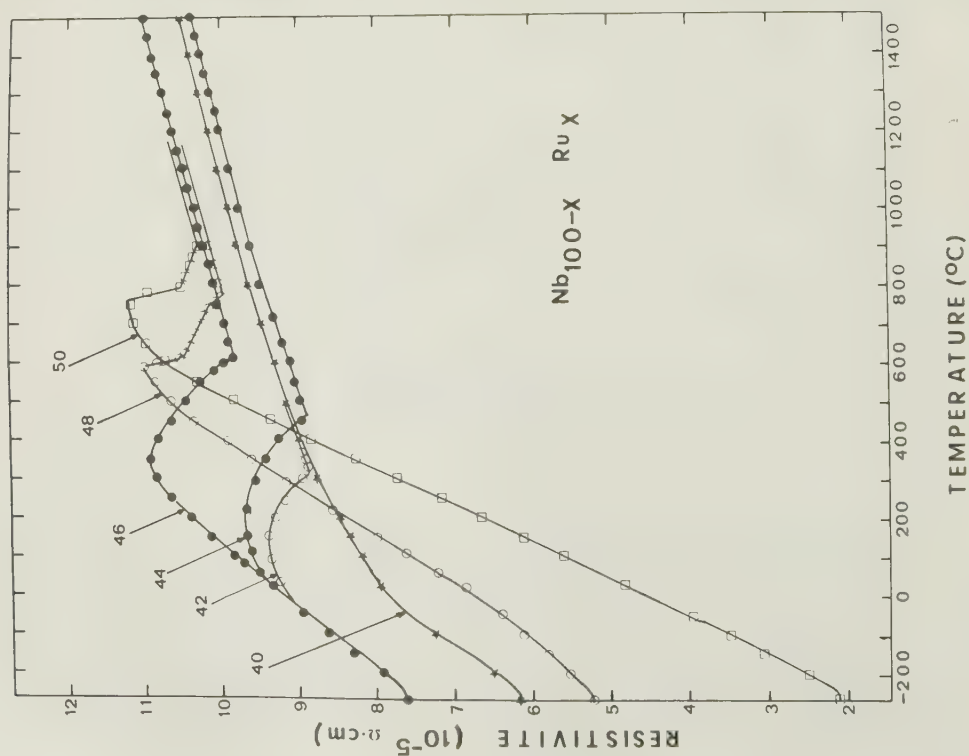
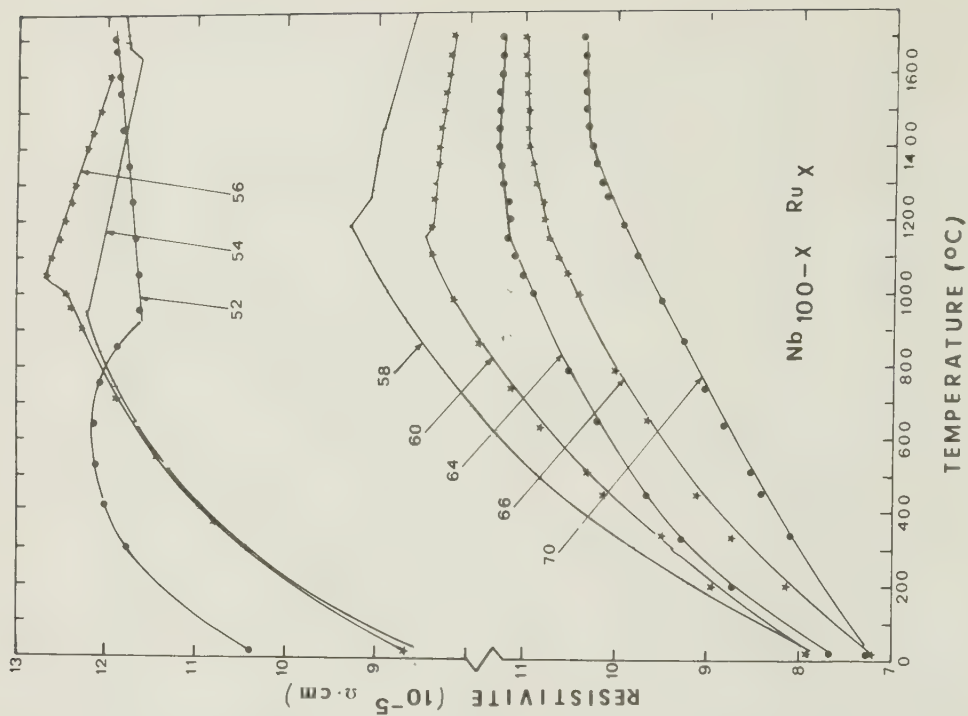


Fig 14b Résistivité électrique à haute température (Nb - Ru) .

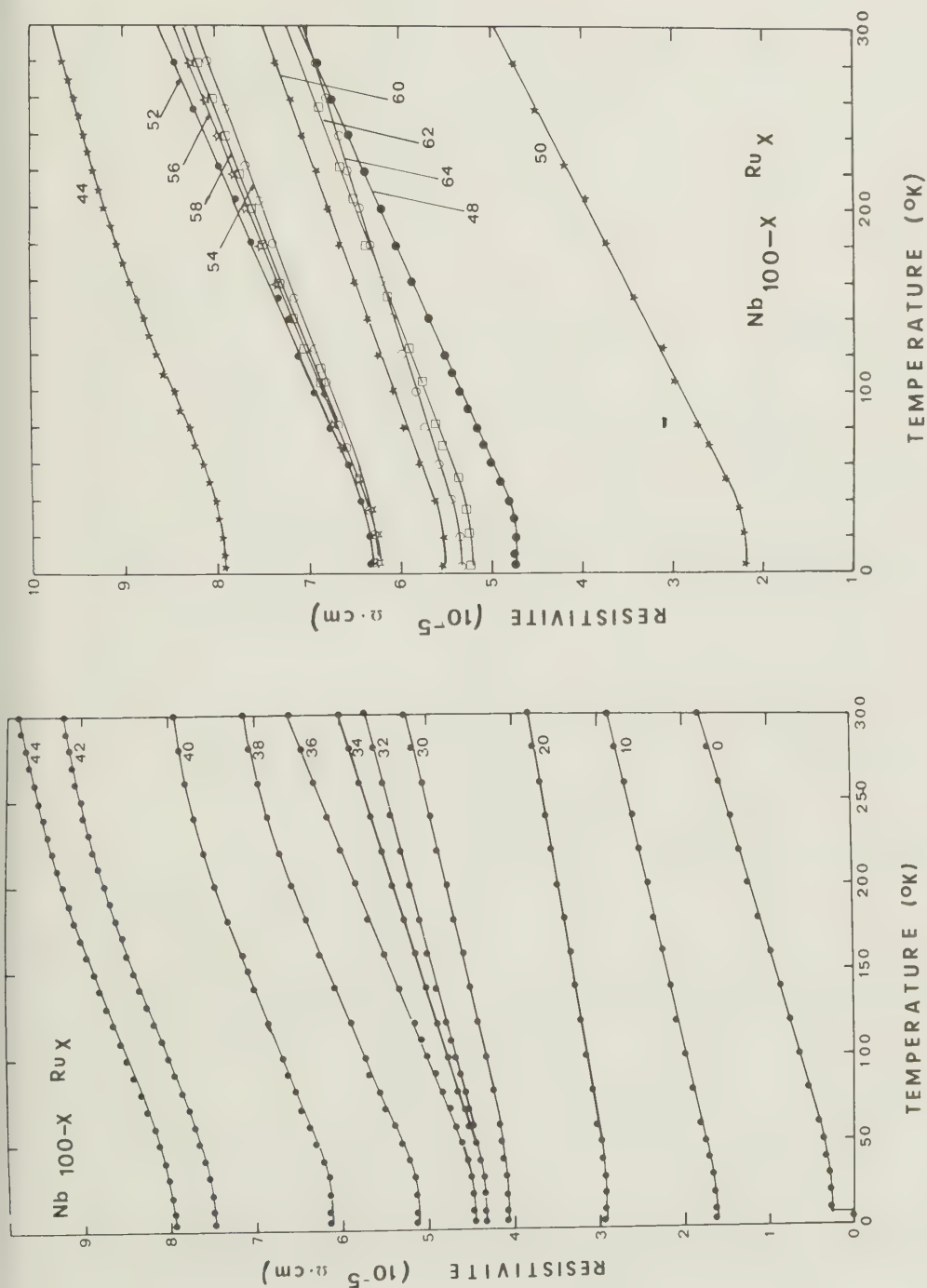


Fig 14c Résistivité électrique à basse température (Nb - Ru).

Nous pouvons tirer de l'ensemble de ces mesures les conclusions suivantes :

1. Une anomalie de résistivité, visible dès 36 % Ru à basse température est de plus en plus marquée et a lieu à des températures de plus en plus élevées lorsque la concentration de Ru augmente.
2. A température décroissante, l'anomalie est caractérisée par un point d'inflexion pour les concentrations inférieures à 48 % et par deux points d'inflexion pour 48 et 50 %. A chacun de ces points, et en accord avec les mesures d'ATD et de diffraction aux rayons X à haute température, nous pouvons attribuer une température de transition.
3. Entre 52 et 58 %, la température du point d'inflexion varie en fonction de la concentration, ce domaine n'est donc pas un domaine de coexistence de deux phases. De plus, au-delà de la température de transition, la résistivité décroît en fonction de la température, ce qui indique qu'au-delà de 50 %, et jusqu'à 1700 °C, les alliages n'ont pas la structure cubique.
4. Au-delà de 58 %, le point d'inflexion a lieu à une température constante, cette température correspond donc à un palier isotherme caractéristique d'un équilibre biphasé.
5. Aucun effet d'hystérésis n'a pu être observé lors des différents cyclages thermiques.
6. Nous remarquons que la dérivée de la résistivité n'est négative que dans les domaines où la phase est tétragonale ou orthorhombique.

Ce n'est que par la concordance de toutes les méthodes qu'il est possible de déterminer un diagramme de phase, cependant une très bonne base est donnée par le diagramme que l'on obtient en reportant en fonction de la concentration les isothermes :

$$\rho_T(c) = \left(\frac{d\rho}{dT} \right)_{T = \text{cte}}$$

Cette méthode permet en effet de distinguer les domaines car dans chacun des domaine $\rho_T(c)$ doit varier d'une manière caractéristique et les dérivées de la résistivité à concentration constante $\rho_c(T)$ varient très peu s'il n'y a pas de transition de phase.

Les limites des domaines doivent passer par les points d'inflexion précédemment décrits. La figure 15 illustre un tel diagramme pour le système Nb - Ru.

Diffraction aux rayons X à haute température

L'étude aux rayons X à haute température pour les composés des systèmes Nb - Ru et Ta - Ru a permis de confirmer les températures de transition déterminées par ATD et résistivité et de montrer qu'au-dessous de 1000 °C, pour le moins, la variation des rapports cristallographiques c/a et b/a était associée à une pente négative de résistivité. Ceci a permis, par extrapolation, de supposer que les deux systèmes Nb - Ru et Ta - Ru possédaient une phase tétragonale jusqu'au début de la fusion à 55 % Ru environ, car pour les deux systèmes, la pente de la résistivité reste négative jusqu'à la fusion.

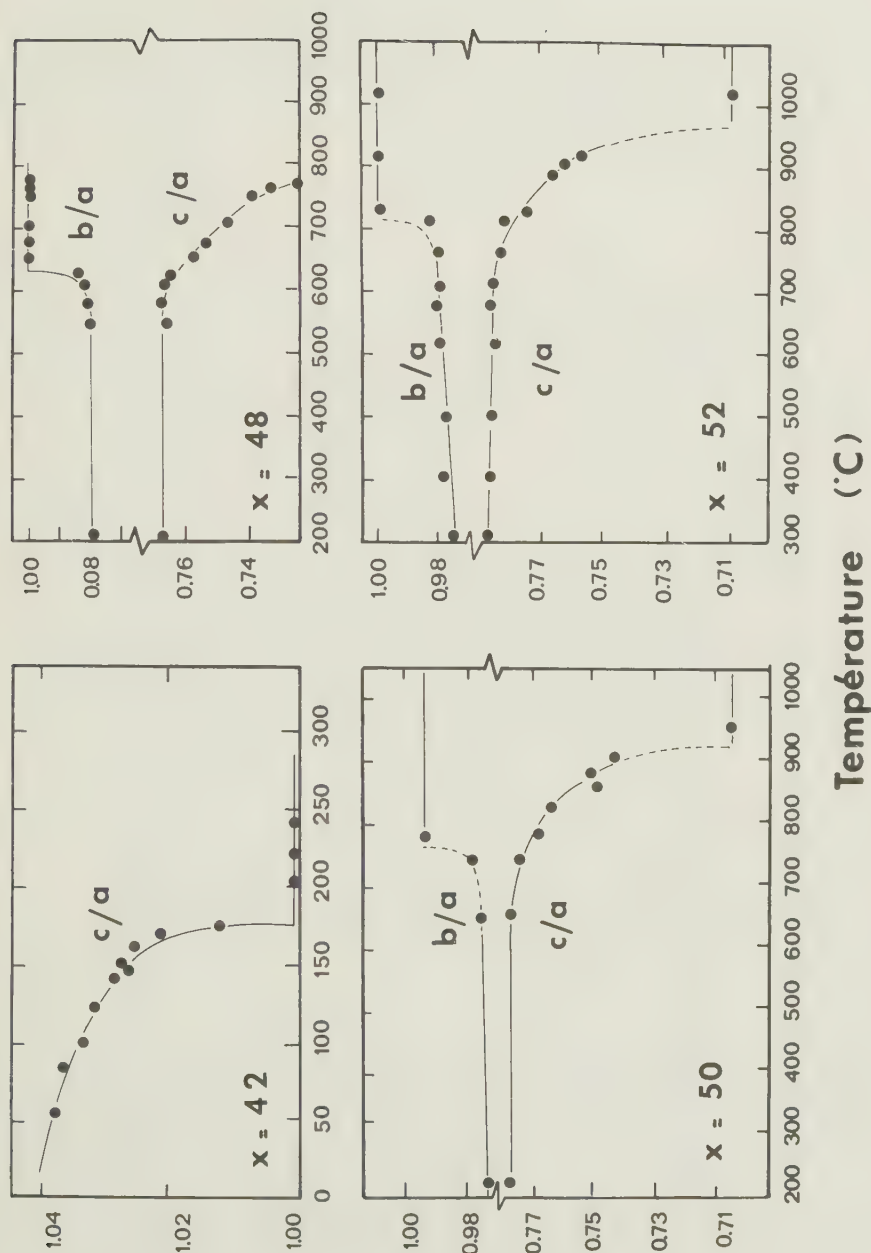


Fig. 16 Rapports cristallographiques à haute température pour $\text{Nb}_{100-x}\text{Ru}_x$ mesurés et reportés avec une maille arbitraire deux fois plus grande pour les structures B2 et B2*.

Nous présentons à la figure 16 quelques résultats de ces observations pour 42, 48, 50 et 52 % Ru pour Nb - Ru. Afin de montrer l'évolution des rapports cristallographiques, nous avons choisi pour les phases B2 et B2* une maille arbitraire plus grande :

$$a \longrightarrow a \cdot \sqrt{2} \qquad b \longrightarrow b \cdot \sqrt{2} \qquad c = c$$

Il n'a pas été possible d'utiliser ces résultats afin de déterminer l'ordre de la transition de phase, d'abord parce que les déplacements sont certainement petits près de T_c , mais également pour les raisons inhérentes à la caméra Guinier, qui est très limitée dans ses applications :

- a) Température trop limitée.
- b) Difficulté du choix du support d'échantillon (réaction ou absorption).
- c) Intensité trop faible (absorption, temps d'exposition trop long).
- d) Appréciation des intensités diffractées difficile.

Des mesures effectuées avec un rattachement à haute température sur un diffractomètre à poudre seraient beaucoup plus efficaces.

Analyse thermique différentielle

Nous avons mesuré par analyse thermique différentielle une série d'alliages du système Nb - Ru et Ta - Ru. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau 6. Dans les conditions de ces systèmes, températures relativement basses pour l'ATD et les énergies mises en jeu lors des transitions de phase, nous avons obtenu une résolution maximum pour un taux d'échauffement et de refroidissement de 3 °/mn. Les résultats sont excellents comme le témoigne la figure 17 où nous donnons l'enregistrement pour un échantillon de Nb₅₂ Ru₄₈ : deux doubles pics sont observés.

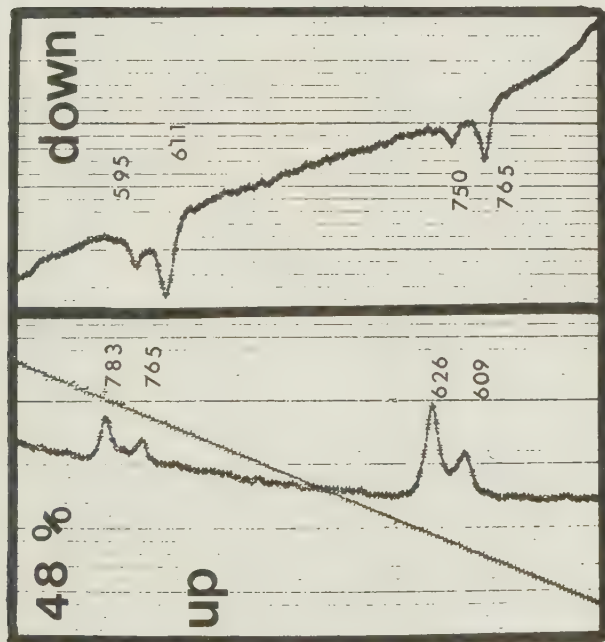


Fig 17 ATD Echantillon : Nb₄₂Ru₄₈ Réf.: Nb₈₀Ru₂₀
 Mesure sous vide, dT/dt = 3 °/mn
 Thermocouples : Pt 6 % Rh / Pt 30 % Rh
 Sensibilité : 1 microV/cm papier

Composition	Arrêts thermiques observés (°C)	
<u>Ta - Ru</u>		
50/50	777	1038
49/51	795	910
48/52		1080
47/53		1106
46/54		1135
45/55		1163
44/56		1197
<u>Nb - Ru</u>		
66/34	---	
52/48	602	619
51/49		717
50/50		760
49/51		785
46/54		910
45/55		955
		1010
		774

Tableau 6 Arrêts thermiques observés par ATD pour les systèmes Nb - Ru et Ta - Ru .

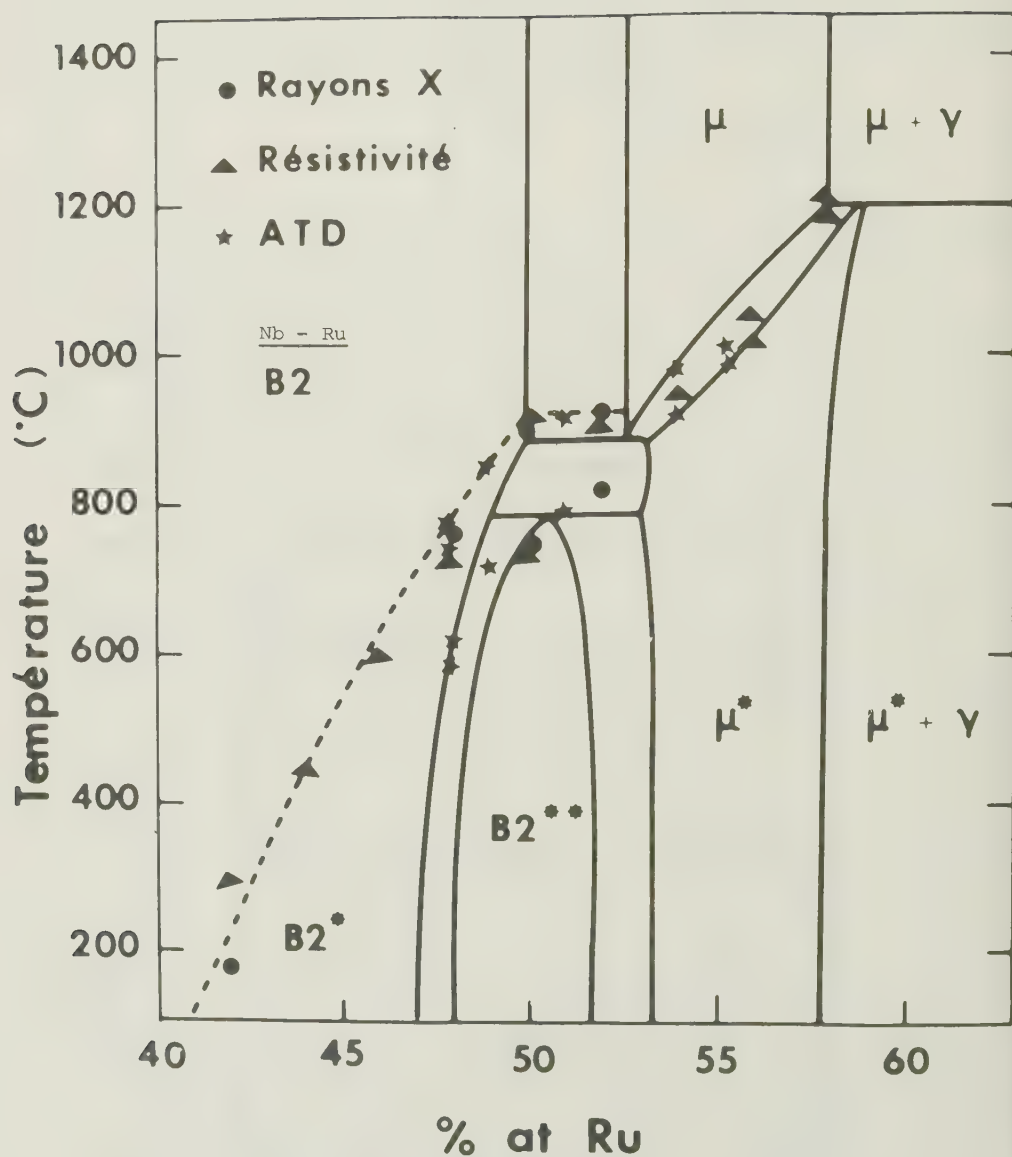


Fig 18 Ensemble des résultats obtenus pour le système Nb - Ru .

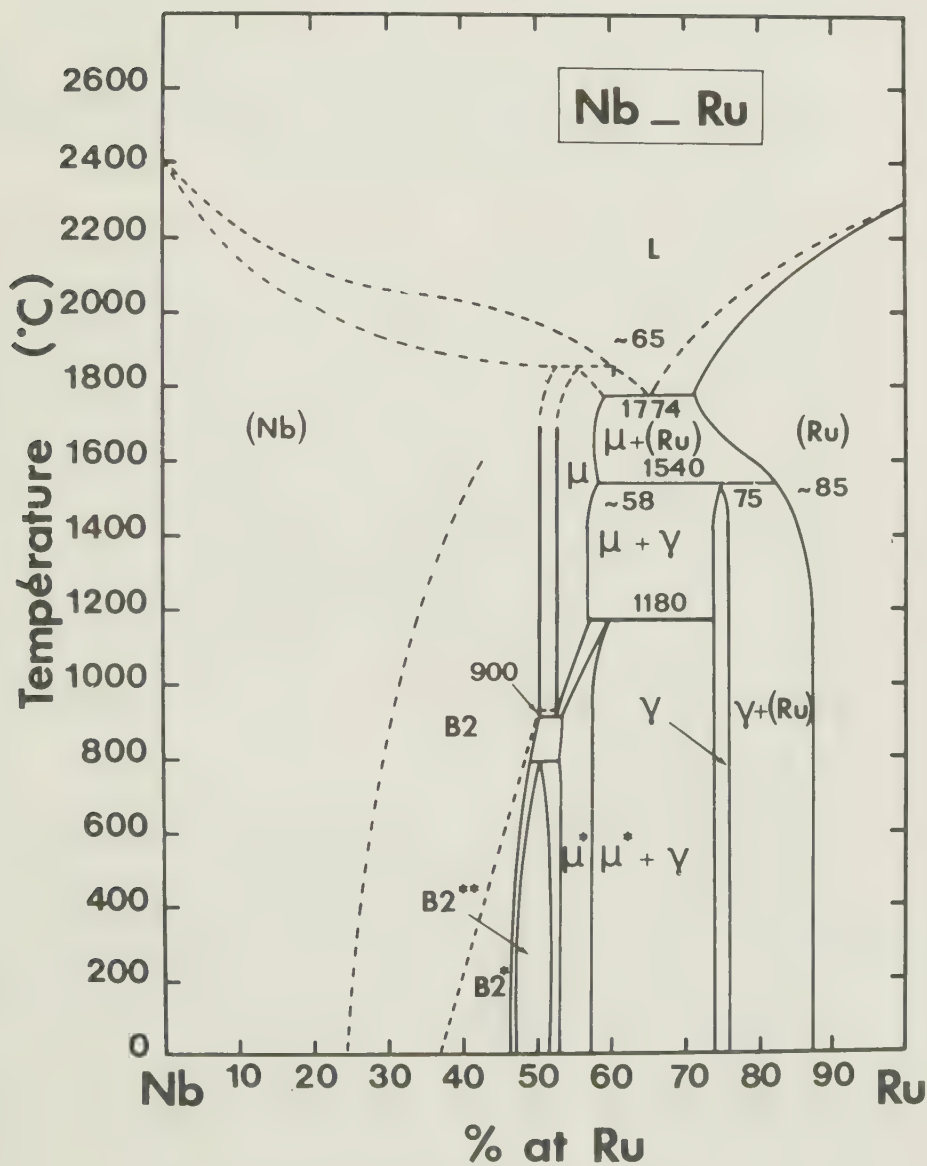


Fig 19 Diagramme de phases du système Nb - Ru .

Diagrammes de phases

Deux nouveaux diagrammes de phases pour Nb - Ru et Ta - Ru sont proposés aux figures 19 et 20. L'ensemble des mesures est résumé à la figure 18.

Retenons notre attention sur trois points :

1. Transition B2 $\rightarrow$ B2*

N'ayant aucune preuve expérimentale que cette transition de phase soit du premier ordre, nous proposons une transition de phase du deuxième ordre. Cette hypothèse ne contredit pas la théorie de Landau [3.23] car d'une part le groupe ponctuel $4/mmm$ est un sous-groupe de $m3m$ et d'autre part nous n'avons pas observé de variation de volume de la maille à la température de transition. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par les observations métallographiques à haute température de Das [3.20] qui a remarqué que la transition ne se produisait pas par la progression d'un interface plan bien défini, comme dans la plupart des transitions martensitiques du premier ordre, mais plutôt par la transformation continue dans la région de l'interface.

2. Transition B2* $\rightarrow$ B2**

Dans ce cas, nous avons encore une relation de groupe à sous-groupe ($4/mmm \rightarrow mmm$) mais, nous avons observé une variation du volume de la maille élémentaire. Dans ce cas, la théorie de Landau prédit une transition de premier ordre. Cette preuve est certainement extrêmement difficile à établir, cependant nous pensons que le double pic (602 et 619 °C) obtenu pour Nb₅₂ Ru₄₈ constitue un indice sérieux (figure 18).

3. Transition $\mu \rightarrow \mu^*$

Sur la figure 18 où sont centralisés l'ensemble des résultats, le caractère de premier ordre de la transition ne fait aucun doute.

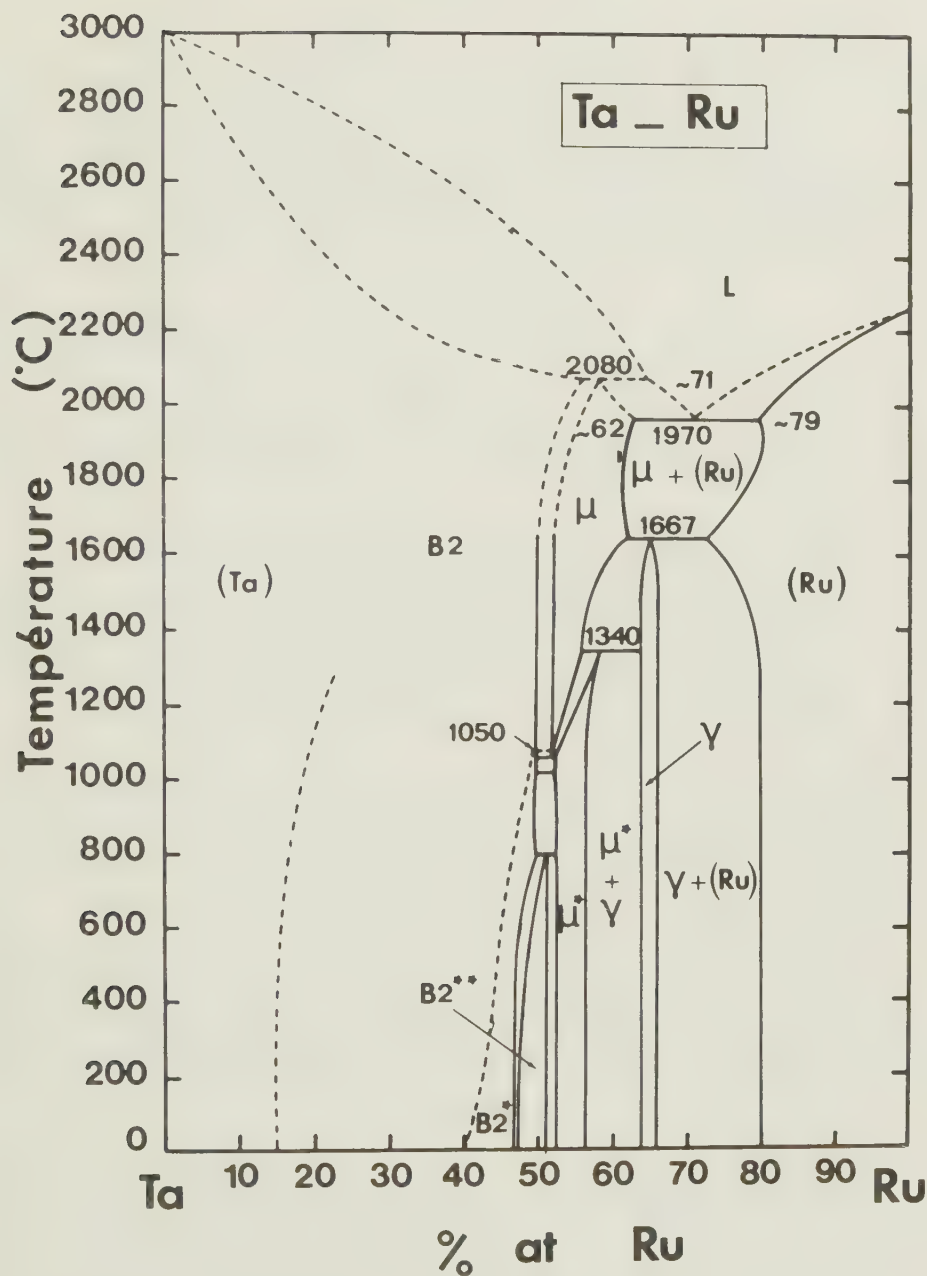


Fig 20 Diagramme de phases du système Ta - Ru .

3.3.5 Système V - Os

La stabilité de la phase B2 dans le système V - Os est limitée, près de la concentration équiatomique, par la concurrence d'une phase de structure Al5. Le diagramme de phase proposé par Raub [3.24] indiquait, en particulier :

1. La formation congruente à 40 % Os de la phase B2, caractérisée par un domaine d'existence très restreint.
2. La formation péritectoïdique de la phase Al5 à 50 % Ru à une température de 640 °C environ.

La formation péritectoïdique de la phase Al5 est prévisible d'après les travaux de Flükiger [3.25] : en effet, les 80 % des phases Al5 formées par deux éléments de transition ont une telle formation. Il est à remarquer cependant que la composition est extrêmement éloignée de la composition stoechiométrique 75/25.

Par contre, la formation congruente à 40 % Os de la phase B2 serait une exception et nous a paru peu vraisemblable. De plus, dans ce cas, le domaine biphasé (A2 + B2) de 26 % de largeur proposé par Raub devrait être observé expérimentalement.

Nous avons alors entrepris l'étude du diagramme de phases de ce système par des mesures de résistivité électrique à haute température, d'analyse thermique différentielle, de diffraction aux rayons X sur des poudres trempées à différentes températures, de température de transition supraconductrice ainsi que de températures de fusion.

Liquidus - solidus

Les températures de début de fusion ont été mesurées par observation pyrométriques dans un four à induction,*

* Les températures de fusion ont été mesurées par Monsieur R. M Waterstrat au National Bureau of standards à Washington.

et sont reportées à la figure 21. V'-Os présente un simple eutectique (point eutectique situé à 2230 ± 10 °C à 45 % Os environ). Ces mesures montrent de plus que ce système, comme les systèmes V - Ru, Nb - Ru, Ta - Ru et V - Mn contient une phase B2 qui se forme par un phénomène d'ordre à partir de la solution solide A2.

Phase Al5

Pour les compositions proches de la composition stoechiométrique, les échantillons fondus au four à arc ont la structure Al5 et ne présentent pas de raies parasites. Ce fait, ainsi que nos mesures de résistivité électrique n'ont pas confirmé les observations de Raub : en effet, pour un échantillon à 50 % Os par exemple, nous n'avons pas observé d'anomalie de la résistivité électrique à 650 °C (fig 22a). Par contre, lors de la première montée de la température sur un échantillon non recuit, nous avons observé une forte diminution de ρ à 1000 °C environ et une variation sensible de la pente à 1550 °C.

En température descendante, puis lors des cycles thermiques suivants, aucune anomalie n'a été observée à 1000 °C tandis que la variation de pente était reproductible et réversible. Il était évident d'après ces mesures, que la formation péritectoïdique à 650 °C était inexacte.

L'anomalie de résistivité à 1550 °C, également détectée pour 50, 55 et 60 % (fig 22c), et confirmée par ATD (Tableau 3) pour une concentration de 48 % Os, a permis de déterminer un palier isotherme à 1565 ± 10 °C entre 45 et 70 % Os.

Par des mesures de diffraction aux rayons X sur des poudres trempées au jet d'argon sous pression, ce palier a pu être attribué à la décomposition eutectoïdique de la phase Al5 (fig 21).

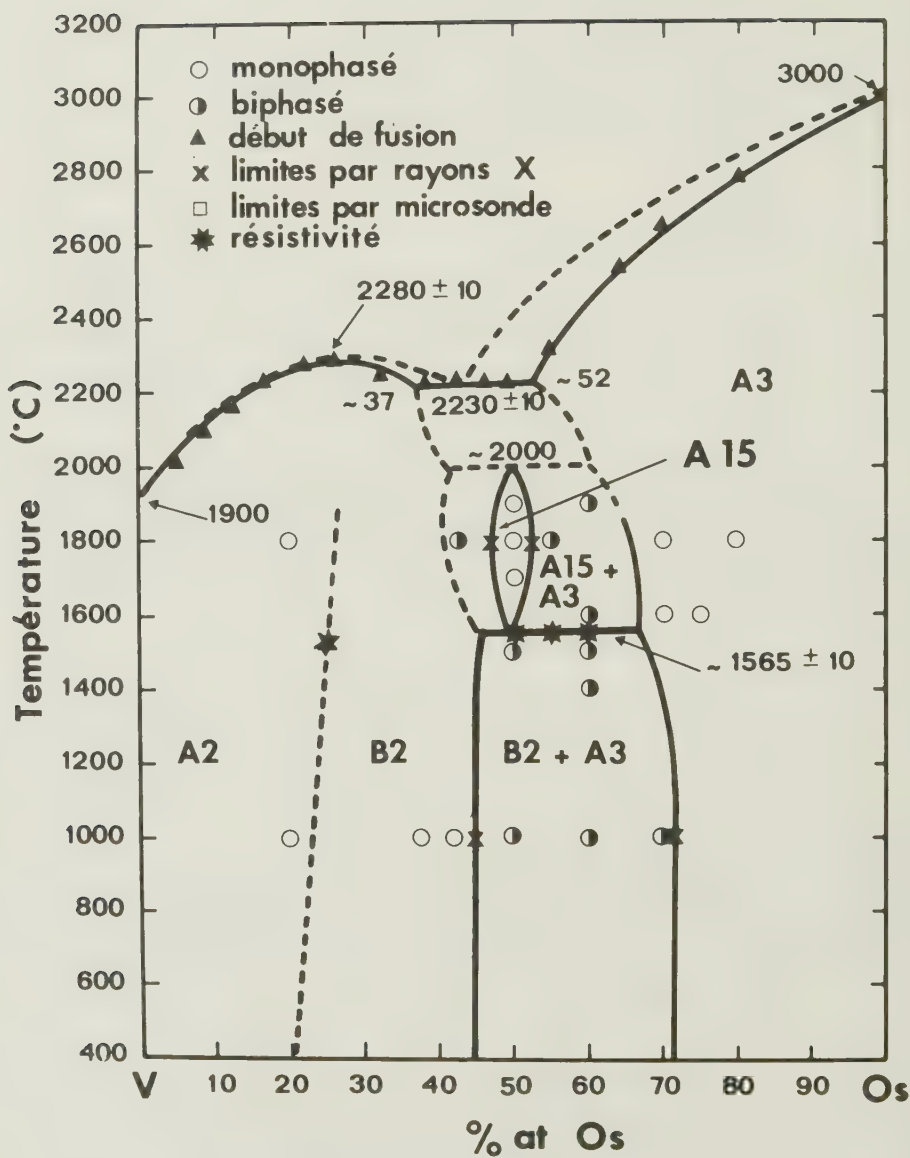


Fig 21 Diagramme de phases du système V-Os .

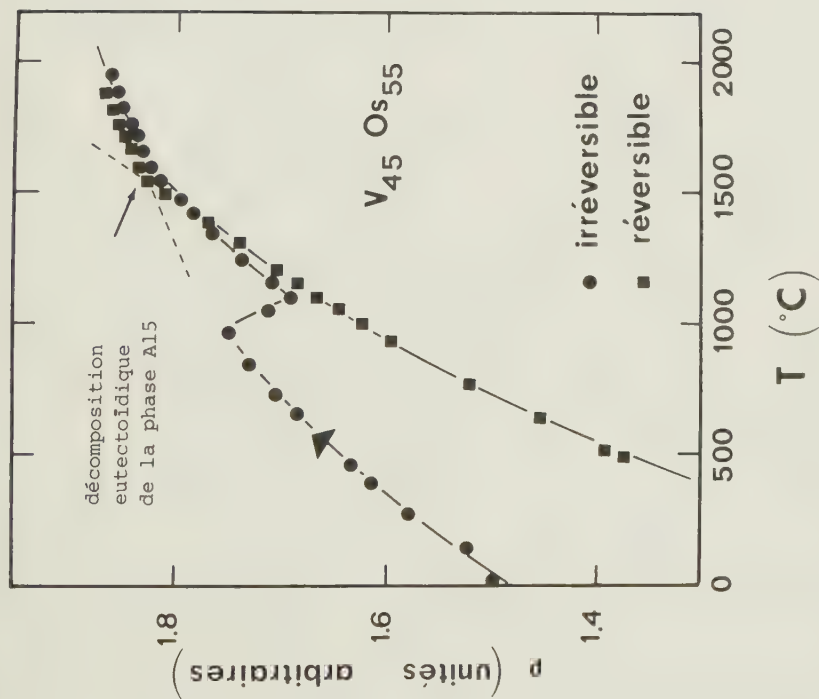


Fig 22a Résistivité à haute température d'un alliage de $\text{V}_{45}\text{Os}_{55}$ non recuit au préalable.

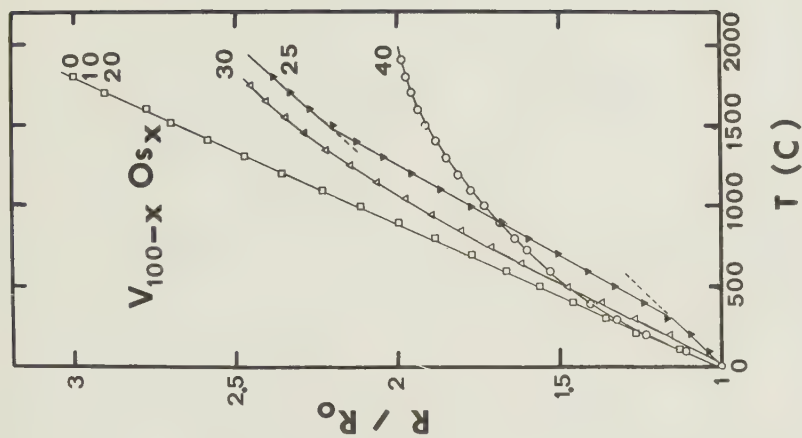


Fig 22b Résistivité électrique à haute température d'alliage du système V-Os.

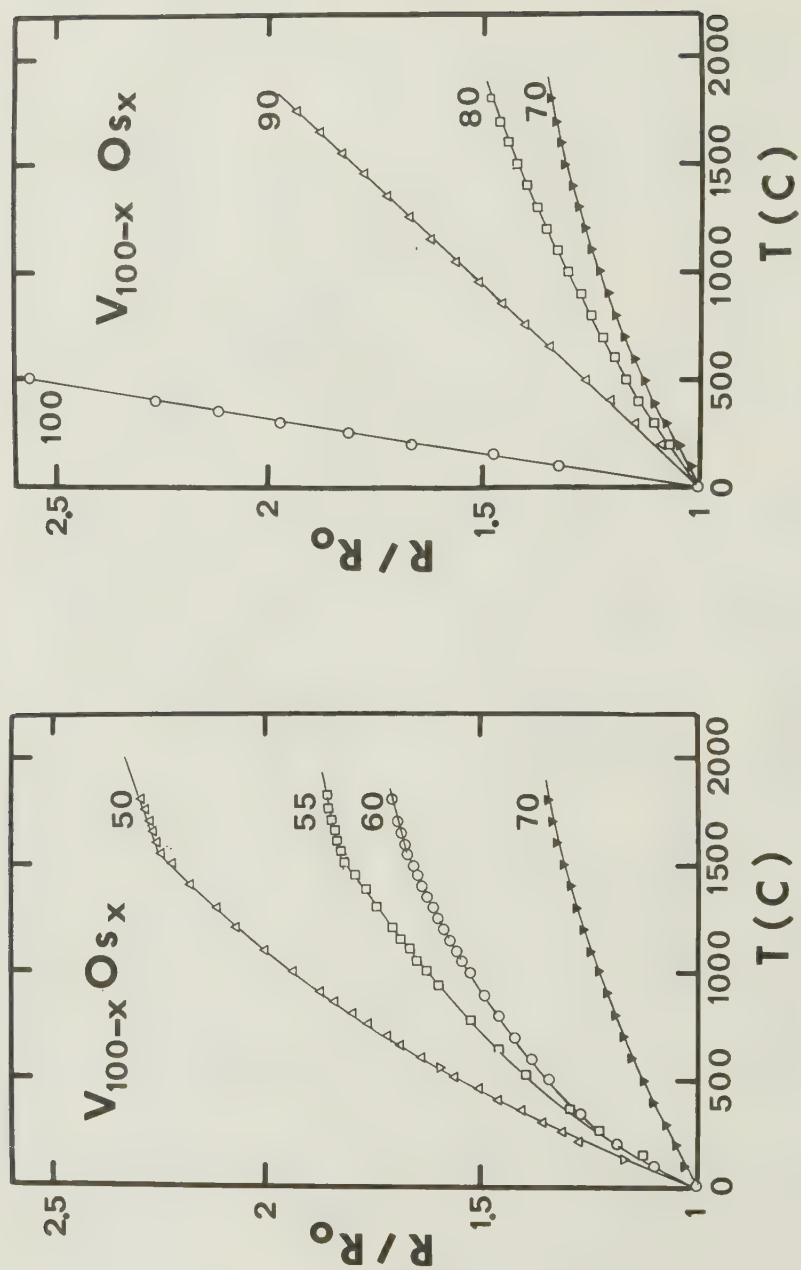


Fig 22 c et 22 d Résistivité électrique à haute température
d'alliages du système V - Os .

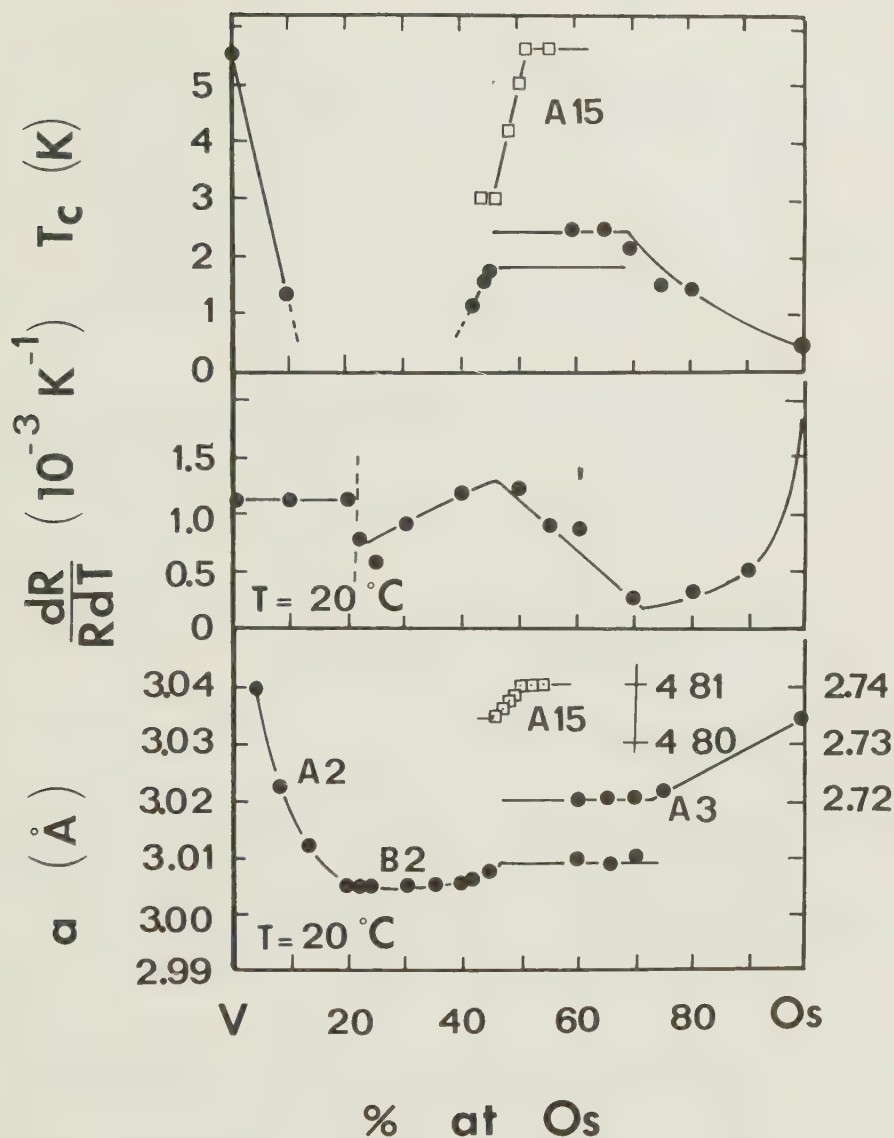


Fig 23 Température de transition supraconductrice T_c , dérivée de la résistivité et constante réticulaire a en fonction de la concentration pour le système V - Os.

La largeur du domaine d'existence est extrêmement bien définie par la variation de la température de transition supraconductrice sur les alliages trempés à 1800 °C qui passe de 3 K pour 46 % Os à 5,7 K pour 51 % Os. (fig 23)

Mesure sous vide $dT/dt = 10^{\circ}/mn$				
	1er cycle	2ème cycle	moyenne	$T_c^{\circ}C$
temp. croissante	1646	1650	1648	1565 ± 10
temp. décroissante	1474	1490	1482	

Tableau 7 ATD pour $V_{52}Os_{48}$

Phases cubiques

La variation caractéristique de la dimension de la maille en fonction de la concentration à température ambiante (fig 23) a été expliquée par Raub par l'existence d'un domaine biphasé ($A_2 + B_2$) entre 10 et 38 % Os, ce qui indiquerait une transition de premier ordre entre la structure désordonnée et la structure ordonnée.

Nous avons tenté, en vain, de corroborer cette proposition par des faits expérimentaux, en effet :

1. Aucun dédoublement des raies de diffraction n'est observable (observation faite à la caméra Debye-Scherrer)
2. Aucune variation, soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée, sur des échantillons attaqués chimiquement ou pas n'a pu être distinguée suivant les grains.

3. La dispersion des valeurs de microdureté mesurées dans un grain est du même ordre de grandeur que celle observée en fonction de la concentration dans tout le domaine.
4. Quatre analyses à la microsonde à 22, 24, 25, et 30 % Os ont été faites : l'étude statistique des valeurs mesurées ponctuellement n'ont pas permis de discerner la coexistence de deux phases.
5. Si la température supraconductrice avait été supérieure, cette mesure aurait pu lever l'incertitude, cependant comme dans le cas de V - Ru, la température de transition décroît rapidement dans la solution solide en fonction de la concentration et n'est supérieure à 1 K qu'à 40 % Os dans la phase B2 (fig 23).
6. La forte variation de la constante réticulaire pour la région riche en V suivie d'une faible variation en fonction de la concentration de Os n'est pas non plus une preuve d'un équilibre biphasé, pour lequel les deux phases auraient la même constante. En effet si le transfert électronique varie en fonction de la concentration d'Osmium, en accord avec les résultats de la figure 6, l'allure de la variation de la constante réticulaire calculée est qualitativement en accord avec les mesures. Ceci explique d'autre part le fait que la substitution d'un atome plus grand puisse avoir un effet contractant sur la maille ($r_{Os} > r_V$).
7. Les raies de surstructure apparaissent dès 22 % Os. La variation d'intensité de ces raies en fonction de la concentration augmente progressivement. La très faible intensité enregistrée des raies de surstructure ne permet pas des mesures suffisamment précises près de la température de transition.

Il est probable cependant que les deux points d'inflexion à 1500 et 300 °C, observés lors de la mesure de la résistivité électrique sur un échantillon de $V_{75}Os_{25}$ (fig 22b), correspondent à la température à laquelle la transition ordre-désordre débute et à laquelle le paramètre d'ordre est gelé.

Cette observation, jointe au fait que la dérivée de la résistivité présente une forte discontinuité entre 20 et 22% Os et au fait que les raies de surstructure apparaissent pour 22%, suggère que la limite entre les deux phases se situe à 21 ± 1 % Os à température ambiante, et que cette limite varie peu avec la température.

D'autre part, d'après les observations précédentes, si la transition de phase est du premier ordre, la largeur du domaine de coexistence doit être inférieure à 1 %.

3.4 CONCLUSIONS

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que la liaison entre les atomes dans les composés métalliques de structure B2 est essentiellement assurée par un transfert électronique d'un des partenaires vers l'autre.

Afin d'évaluer ce transfert, nous avons proposé un modèle géométrique simple dans lequel on suppose que la contraction de la maille observée dans l'alliage par rapport aux atomes libres est causée par le transfert. Nous avons supposé dans ce modèle que la somme des volumes atomiques sphériques est conservée lors du transfert. Le taux de ce transfert est alors déterminé par le calcul des rayons ioniques des partenaires après le transfert.

Pour l'ensemble des composés de structure B2 d'éléments de transition, nous avons proposé une relation univoque entre le taux de transfert et la contraction de la maille.

Nous avons de plus mis en évidence une relation entre le transfert électronique, déterminé à l'aide du modèle géométrique, et la différence d'électronégativité des deux partenaires. Nous avons choisi à cet effet les paramètres d'électronégativité de Miedema qui sont relativement plus écartés les uns des autres que ceux de Pauling.

Ce modèle nous a permis de comprendre la variation de diverses propriétés en fonction de la concentration telles que le coefficient de chaleur spécifique électronique γ , la température de transition supraconductrice T_c et la dimension de la maille a pour une série de composés de structure B2.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous proposons de nouvelles versions des diagrammes de phases des systèmes Nb - Ru et Ta - Ru comprenant les limites de stabilité des phases non retenables par trempe. Dans ce cas, la mesure de la résistivité électrique s'est avérée d'une très grande efficacité, même si, pour les échantillons assez friables, nous n'avons pu travailler que sur des barrettes courtes.

Nous avons enfin déterminé le diagramme de phase du système V - Os dans lequel, la phase Al5, située à 50 % Os, se forme par réaction péritectoidique à 2000 °C environ et se décompose à 1565 ± 10 °C par réaction eutectoidique.

Nous nous proposons de continuer cette étude sur les transitions de phase déplacives par une étude plus précise sur la nature de la transition ordre / désordre entre la solution solide A2 et la phase cubique ordonnée B2 dans le système V - Os. Il est possible que cette transition soit du premier ordre comme dans le cas de Mg_3Cd . En effet, Butler et al. [3.26] ont montré par des observations au microscope électronique que cette transition de phase ordre / désordre était caractérisée par un domaine d'équilibre biphasé sur un intervalle de 5 °C et que la phase ordonnée prenait naissance par nucléation au sein de la matrice désordonnée.

4. TRANSITIONS DE PHASES DEPLACIVES POUR DES COMPOSES DU TYPE "CHIMNEY LADDER"

4.1. INTRODUCTION

Les éléments de transition T forment avec les éléments M, $M = (\text{Si, Ge, Sn, Ga,})$ une classe de composés du type $T_n^M 2n-m$ où m et n sont des nombres entiers. Ces phases portent le nom de Chimney Ladder. Ce nom provient du fait que dans certains cas le côté c de la maille tétragonale peut être extrêmement long par rapport à a.

Par exemple : $c = 78 \text{ \AA}$, $a = 5,6 \text{ \AA}$ pour $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ [4.1]

Dans cette famille de structures, les atomes T forment toujours un réseau partiel du type β -étain, ressemblant à un réseau de diamant comprimé dans une direction. Cette structure ne varie que très peu d'un composé à l'autre et peut donc être considérée comme réseau parent pour les atomes M qui viennent se placer sur des sites interstitiels. Il est intéressant de noter que l'insertion des atomes M s'effectue suivant une hélice dont le pas détermine le paramètre c de la surstructure tétragonale. L'environnement de l'élément de transition est très peu régulier. Plusieurs sortes de polyèdres de coordination existent, des antiprismes d'Archimède formés par 8 atomes M, des octaèdres distordus formés par 8 atomes M et des polyèdres irréguliers formés par 7 atomes M. Les distances interatomiques dans ces polyèdres sont parfois très faibles, ce qui laisse supposer des interactions fortes entre atomes M et atomes T.

Les Chimney Ladder sont des composés électroniques (électron-compounds), leur composition ainsi que la longueur de c sont étroitement dépendantes de la concentration en électrons de valence. La variation de la température, de la concentration ainsi que la présence d'impuretés peuvent donc influencer la stabilité de ces phases.

$Ru_2 M_3$, $M = (Si, Ge, Sn)$ appartiennent à cette famille bien que c soit petit dans ce cas ($c = 5,6 \text{ \AA}$). Les structures exactes de ces composés ont été déterminées par Poutcharovsky et al [4.2]. Il s'est avéré en effet que les trois composés ne sont pas strictement isotypiques à température ambiante puisque $Ru_2 Ge_3$ et $Ru_2 Si_3$ présentent de légères déviations de la symétrie tétragonale. Il a ensuite été montré que ces distorsions se produisent lors d'une transformation de phase déplacive et que les températures de transformation sont très différentes pour $Ru_2 Si_3$, $Ru_2 Ge_3$ et $Ru_2 Sn_3$ [4.3].

Il était donc extrêmement intéressant d'étudier ces composés, parce que les mesures préliminaires sur un monocristal de $Ru_2 Sn_3$ semblaient indiquer une transition continue, donc éventuellement une transition de deuxième ordre. Selon toutes les théories de transformation de phase de second ordre, une telle transformation devrait être impossible.

Nous avons alors choisi l'étude de la variation de divers paramètres physiques pour déterminer le type de transition. Mais il était indispensable, pour atteindre ce but, d'obtenir de "bons échantillons".

Ceci n'a pas été facile pour trois raisons :

1. Tous ces composés sont extrêmement friables et les mesures requièrent, en général, des échantillons massifs avec le minimum de défauts (phénomènes de transport).
2. Il a été impossible d'obtenir un échantillon pur de phase $Ru_2 Sn_3$; afin de choisir convenablement le traitement thermique de ce composé, nous avons dû déterminer le diagramme de phase $Ru - Sn$ pour connaître le mode de formation de $Ru_2 Sn_3$.

3. Ces composés sont extrêmement réactifs à haute température avec les métaux et certaines céramiques, en particulier l'alumine et l'oxyde de zirconium.

Nous avons pu déterminer la continuité des phases haute et basse températures en fonction de la concentration dans les pseudo-ternaires $\text{Ru}_2 \text{Ge}_{3-y} \text{Si}_y$ et $\text{Ru}_2 \text{Ge}_{3-x} \text{Sn}_x$. Pour différentes concentrations, l'étude des propriétés électroniques a montré une très grande hystérésis qui nous a permis de conclure à une transition de phase déplacive du premier ordre.

4.2 NOTIONS GENERALES

4.2.1. Diagrammes de phases

Si le diagramme de phase du système Ru-Ge est relativement bien connu, les systèmes Ru-Si et Ru-Sn par contre ne sont pas déterminés et des incertitudes subsistent quant à l'existence de certains composés intermédiaires. Très peu de travaux ont été consacrés à ces substances qui sont difficiles à synthétiser et pour lesquelles les méthodes de préparation d'il y a dix ans et plus n'ont pas été les plus adéquates (contamination par les creusets de fonte ou impureté des métaux de base).

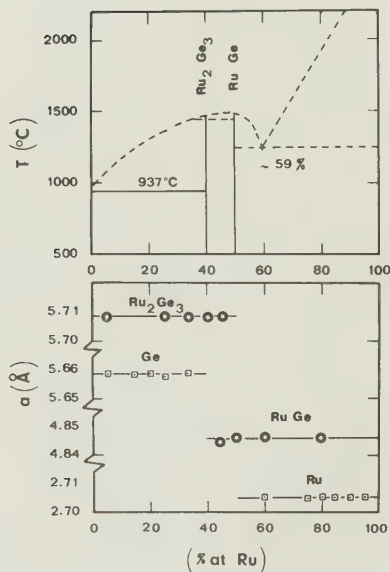


Fig 1 Diagramme de phases Ru-Ge et constantes réticulaires.

Ru-Ge

En 1944, Wallbaum et al. [4.4] reportent l'existence d'un composé RuGe_2 de symétrie tétragonale et isotypique à RuSi_2 , OsSi_2 et OsGe_2 . Raub et al. [4.5] en 1962, ne confirment pas ce fait mais déterminent, sur des échantillons fondus au four à arc, deux composés intermédiaires Ru_2Ge_3 (tétragonal) et RuGe (cubique). Ils proposent le diagramme de phases (Fig. 1) sur la base d'observations métallographiques, de mesures par analyse thermique et par rayons X. (Formation congruente de RuGe et peritectique de Ru_2Ge_3). Schwomma et al. [4.6] en 1963, confirment l'existence de Ru_2Ge_3 et aucun travail n'a plus été fait sur ces substances jusqu'à ce qu'en 1974 Poutcharovsky et al. [4.2] déterminent la symétrie orthorhombique de Ru_2Ge_3 sur un monocristal avec un diffractomètre automatique.

Ru-Si

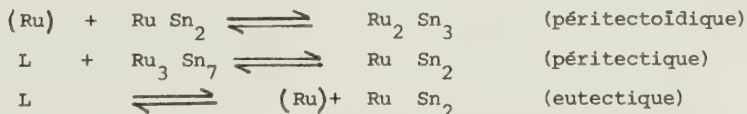
Par des mesures de diffraction aux rayons X, Finnie et al. [4.7] en 1962, reportent l'existence de trois composés intermédiaires : Ru_2Si_3 (tétra-gonal), RuSi (cubique CsCl ou cubique Fe Si), et Ru_2Si (orthorhombique). Le caractère binaire de la phase du type Fe Si n'est cependant pas établi de manière certaine du fait que cette phase est présente dans des échan-tillons préparés en creuset de carbone et absente dans des échantillons préparés en creuset d'alumine.

Schwomma et al. [4.6] en 1963, par des observations métallographiques, suggèrent la formation congruente de Ru_2Si_3 comprenant deux eutectiques avec Si et Ru Si. Poutcharovsky et al. [4.2] déterminent la symétrie ortho-rhombique de Ru_2Si_3 , isotypique à Ru_2Ge_3 .

Ru-Sn

Schwomma et al. [4.8] en 1964, ont analysé le système Ru-Sn et ont conclu à l'existence de trois composés intermédiaires :

Ru_2Sn_3 (tétra-gonal), RuSn_2 (tétra-gonal) et Ru_3Sn_7 (cubique), sans pou-voir préciser de manière certaine les modes de formation et les domaines d'existence. Sur des échantillons frittés et fondus dans des ampoules de quartz, ils ont établi le caractère congruent de Ru_3Sn_7 . A 40 % Ru, sur des échantillons frittés et homogénéisés, ils distinguent deux types de cristaux : Ru_3Sn_7 et Ru_3Sn_3 , tandis que sur des échantillons trempés, ils trouvent un autre type de cristaux : RuSn_2 qui se décompose à une température inférieure à 700°C . Ils proposent les réactions suivantes :



D'une manière générale, les trois diagrammes ont des points communs dus aux structures électroniques semblables de Si, Ge et Sn, en particulier :

1. Domaines d'existence très restreints centrés sur la composition stoechiométrique pour toutes les phases.
2. Les trois systèmes sont sensibles à la présence d'impuretés.
3. Tous les composés ont un caractère covalent et sont non métalliques.
4. Les conditions de formation sont dans l'ensemble parallèles avec des températures caractéristiques décroissantes de Si à Ge et à Sn.
5. Les trois systèmes possèdent une phase à 40 % Ru, soit orthorhombique, soit tétragonale, pour lesquelles la position des atomes de Ru est quasiment la même pour les trois systèmes et la position des autres atomes varie suivant la température et le système considéré.

% at Ru	Composé	Structure	Paramètres de la maille (Å)			Réf
			a	b	c	
0	Si Ge Sn blc Sn gr	cub A4 cub A4 tetr A5 cub A4	5,4282 5,658 5,8314 6,4892		3,1815	[4.10]
30	Ru_3Sn_7	cub	9,35			[4.12]
33,3	$\left. \begin{array}{l} \text{RuSi}_2 \\ \text{RuGe}_2 \\ \text{RuSn}_2 \end{array} \right\} *$	tetr ? tetr ? tetr CuAl_2	6,38		5,69	[4.4] [4.4] [4.8]
40	Ru_2Si_3 Ru_2Ge_3 Ru_2Sn_3	ortho Ru_2Ge_3 ortho Ru_2Ge_3 tetr Ru_2Sn_3	11,057 11,436 6,178	8,934 9,238	5,533 5,716 9,916	[4.2] [4.2] [4.8]
50	RuSi RuGe	cub CsCl cub FeSi cub FeSi	2,909 4,846 4,846			[4.14] [4.14] [4.5]
66,6	Ru_2Si	ortho PbCl_2	5,27	4,00	7,41	[4.13]
100	Ru	hcp A3	2,7038		4,2816	[4.10]

Tableau 1. Paramètres cristallins des phases des systèmes Ru-Si, Ru-Ge et Ru-Sn (* phases probablement stabilisées par des impuretés).

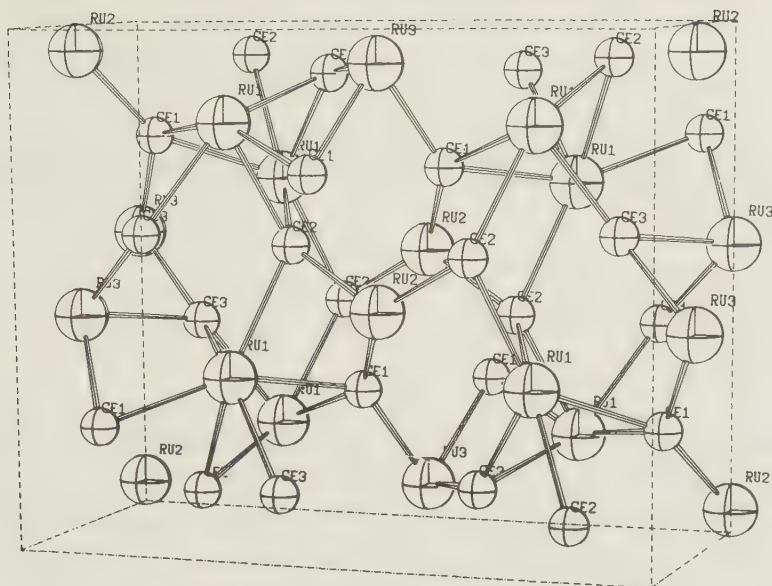


Fig 2 Maille élémentaire de Ru_2Ge_3 .

M	K	L	h	k	l	2θ	INTENSITY	M	K	L	h	k	l	2θ	INTENSITY	M	K	L	h	k	l	2θ	INTENSITY
1	0	0	3.87	13.49	11.69	2.2		0	4	1	21.16	34.40	2.1414	39.3		3	1	3	27.33	13.91	1.6756	0.3	
0	1	0	4.79	13.15	9.71	0.0		2	4	0	21.10	34.40	2.1414	34.7		5	2	2	27.57	11.07	1.0000	0.0	
1	0	1	6.15	24.53	7.51	1.2	3.9	5	0	1	21.29	34.16	2.1216	6.0		3	5	0	27.67	11.00	1.0000	2.1	
2	0	0	7.75	33.59	5.71	1.00	0.0	1	4	1	21.43	33.94	2.1018	50.1		7	0	0	28.16	11.20	1.0000	2.0	
0	0	1	7.75	33.59	5.71	1.00	0.0	4	3	0	21.51	33.35	2.0952	0.0		5	4	0	28.32	11.37	1.0000	1.6	
1	0	1	8.57	34.68	5.11	1.3	0.0	5	1	1	21.59	33.35	2.0952	0.0		3	4	2	28.32	11.37	1.0000	0.5	
2	1	0	9.12	34.49	4.65	2.2	0.0	5	1	1	21.67	33.37	2.0946	2.3		6	0	0	28.40	11.41	1.0000	0.0	
0	1	1	9.12	34.49	4.65	2.2	0.0	1	3	2	21.97	33.07	2.0803	32.3		0	3	3	28.40	11.41	1.0000	4.0	
0	2	0	9.61	33.43	4.61	1.00	0.9	5	2	0	22.04	33.37	2.0807	0.0		7	1	0	28.63	11.53	1.0000	11.6	
1	1	1	9.32	33.68	4.74	1.5	0.0	3	2	2	22.09	33.37	2.0807	7.9		1	3	3	28.71	11.49	1.0000	28.9	
1	2	0	10.37	41.40	4.28	2.0	0.0	4	0	2	22.42	33.06	2.0216	635.6		3	2	3	28.82	11.57	1.5933	3.1	
2	0	1	10.99	41.97	4.04	3.2	0.0	2	4	1	22.61	30.43	2.0054	1000.0		3	5	1	28.87	11.54	1.5965	17.6	
3	0	1	11.67	46.67	3.81	2.0	0.0	3	4	3	22.97	31.09	1.9753	0.0		6	0	2	29.03	11.34	1.5909	2.2	
1	2	1	12.01	43.95	3.74	2.0	0.0	6	0	0	23.22	31.09	1.9744	102.7		4	3	2	29.28	11.34	1.5909	0.0	
0	2	1	12.19	44.55	3.59	2.5	7.7	4	3	1	23.07	32.26	1.9673	2.3		7	0	1	29.39	11.75	1.5709	0.0	
0	2	1	12.19	44.55	3.59	2.5	0.0	2	3	2	23.07	32.28	1.9673	0.9		5	4	1	29.55	11.83	1.5642	4.4	
1	1	0	12.64	53.55	3.52	7.0	0.0	5	2	1	23.55	34.20	1.9295	8.8		6	1	2	29.55	11.83	1.5642	16.6	
1	2	1	13.00	51.99	3.27	1.5	19.7	6	0	0	23.86	30.43	1.9000	5.1		4	3	2	29.55	11.83	1.5642	22.2	
3	0	1	14.07	50.27	3.17	1.4	0.0	0	0	3	23.86	30.43	1.9000	0.0		6	3	1	29.63	11.85	1.5642	3.4	
0	3	0	14.55	57.99	2.87	0.0	0.0	1	0	3	24.21	30.43	1.8801	0.0		2	3	3	29.63	11.85	1.5642	1.5	
2	2	1	14.58	56.71	3.04	1.5	0.0	3	1	1	24.39	30.43	1.8807	3.3		0	5	2	29.79	11.94	1.5518	0.0	
3	1	1	14.59	54.56	2.39	2.0	9.9	6	1	0	24.39	30.43	1.8807	0.0		4	5	0	29.79	11.94	1.5518	0.0	
1	3	0	15.33	60.11	2.17	3.4	0.0	0	3	3	24.39	30.43	1.8867	0.0		7	1	1	29.95	11.42	1.5490	3.0	
3	2	0	15.20	60.11	2.17	3.4	0.0	4	2	2	24.60	31.39	1.8520	8.0		5	3	2	29.93	11.93	1.5640	0.0	
4	0	0	15.64	62.57	2.15	3.1	0.0	5	0	0	24.66	30.43	1.8476	0.0		4	2	0	30.03	12.04	1.5502	0.0	
0	0	2	15.64	62.57	2.15	3.1	0.0	1	3	3	24.74	34.95	1.8423	6.1		0	6	0	30.05	12.04	1.5502	45.7	
1	0	2	16.14	64.55	2.77	3.6	0.0	5	3	0	24.83	39.40	1.8301	13.7		1	5	2	30.09	12.05	1.5377	1.3	
4	0	1	16.14	64.55	2.77	3.6	0.0	2	2	2	24.83	39.40	1.8301	13.7		1	6	0	30.35	12.11	1.5294	0.0	
0	1	2	16.31	65.58	2.71	3.2	0.0	5	1	0	25.00	100.01	1.8239	91.5		4	2	3	30.45	12.10	1.5200	0.0	
0	3	1	16.52	66.28	2.71	3.2	0.0	6	0	1	25.24	100.94	1.8082	0.0		4	2	3	30.43	12.11	1.5194	25.7	
2	3	0	16.52	66.28	2.71	3.2	0.0	2	0	3	25.24	100.94	1.8082	0.0		6	2	0	30.43	12.11	1.5194	35.3	
1	1	2	16.93	70.18	2.55	3.7	0.0	6	1	1	25.41	101.94	1.7966	4.2		4	1	3	30.94	12.32	1.4976	71.5	
3	1	3	16.93	70.18	2.55	3.7	0.0	4	0	2	25.41	101.94	1.7966	15.5		5	2	5	30.96	12.32	1.4976	109.4	
3	2	1	17.15	64.59	2.04	1.2	11.1	5	0	2	25.57	102.23	1.7864	0.0		3	3	3	31.12	12.44	1.4915	6.6	
4	0	1	17.55	70.18	2.55	3.7	0.0	1	4	2	25.74	102.38	1.7748	7.1		7	2	1	31.12	12.44	1.4915	33.5	
2	2	1	17.55	70.18	2.55	3.7	0.0	1	4	2	25.74	102.38	1.7748	7.1		2	6	0	31.23	12.44	1.4907	53.9	
2	1	2	18.23	72.41	2.46	4.5	34.7	2	1	3	25.75	103.00	1.7745	34.0		0	6	1	31.23	12.44	1.4907	73.2	
4	1	1	18.23	72.41	2.46	4.5	34.7	6	2	0	25.95	103.79	1.7619	463.7		1	6	1	31.53	12.11	1.4743	4.4	
2	3	1	18.34	73.37	2.44	4.0	0.0	7	0	1	25.95	103.79	1.7619	497.5		4	5	1	31.63	12.04	1.4700	75.4	
4	2	0	18.49	71.95	2.43	6.5	0.0	0	5	1	26.01	104.03	1.7581	0.0		0	4	3	31.63	12.04	1.4700	26.4	
0	2	2	18.49	71.95	2.43	6.5	0.0	2	5	0	26.01	104.03	1.7581	0.0		5	0	3	31.77	12.07	1.4642	8.0	
3	3	0	18.77	73.09	2.33	6.5	0.0	5	1	2	26.04	104.32	1.7535	1.9		1	4	3	31.92	12.77	1.4560	8.3	
1	2	2	18.92	75.07	2.37	9.0	0.0	6	1	1	26.17	104.66	1.7482	0.0		5	3	2	32.21	12.55	1.4402	0.1	
0	4	0	19.50	74.20	2.33	9.0	0.3	1	2	3	26.28	105.11	1.7413	2.9		7	3	0	32.29	12.45	1.4432	31.7	
5	0	0	19.70	74.79	2.28	7.2	0.0	1	5	1	26.34	105.34	1.7377	1.9		2	6	1	32.40	12.45	1.4384	0.0	
3	0	2	19.73	74.79	2.28	7.2	0.0	4	1	4	26.73	109.82	1.7103	12.8		4	5	0	32.44	12.35	1.4372	8.3	
1	4	0	19.91	73.04	2.26	8.1	0.0	2	4	2	26.73	109.82	1.7103	9.5		3	2	3	32.44	12.35	1.4372	4.7	
2	2	2	20.16	82.63	2.23	7.2	98.4	3	0	3	26.80	107.94	1.7045	0.0		0	0	0	32.63	13.04	1.4245	46.0	
4	2	1	20.16	82.63	2.23	7.2	98.4	4	3	2	27.14	108.56	1.6930	0.1		0	0	0	32.63	13.04	1.4245	46.0	
5	1	0	20.32	81.27	2.22	6.6	0.0	6	2	1	27.25	109.39	1.6838	22.5		3	0	0	32.68	13.04	1.4276	0.0	
3	1	2	20.32	81.27	2.22	6.6	0.0	2	3	2	27.25	109.39	1.6838	12.8		6	4	1	32.76	13.13	1.4237	154.5	
3	3	1	20.42	81.69	2.23	6.5	0.5	2	5	1	27.31	109.22	1.6805	0.7		2	4	3	32.78	13.13	1.4237	144.7	

Tableau 2 Intensité des raies de diffraction pour Ru_2Ge_3 . Groupe d'espace Pbcn, radiation Cu K α , $\phi = 114,59$ mm.

4.2.2 Structures à température ambiante de Ru_2Ge_3 et Ru_2Sn_3 .

Ru_2Ge_3

La vraie symétrie de Ru_2Ge_3 dévie légèrement de la symétrie tétragonale [4.2] . La maille élémentaire contient huit unités de formule, soit 40 atomes par maille. Cette structure est décrite par le groupe d'espace Pbcn (No 60) des Tables Internationales de Cristallographie aux rayons X: [4.15] . La densité calculée est de $9,23 \text{ g.cm}^{-3}$. La maille élémentaire est représentée sur la figure 2. Les coordonnées des positions équivalentes ainsi que les positions atomiques pour Ru_2Ge_3 à température ambiante sont données dans le tableau 3. On peut remarquer que cette structure est centrosymétrique. Dans le tableau 2 sont données les intensités des raies de diffraction pour la radiation Cu K , la distance goniométrique étant calculée pour la caméra Guinier Nonius d'un diamètre de 114,59 mm.

Ru_2Sn_3

La structure tétragonale de Ru_2Sn_3 à température ambiante est décrite par le groupe d'espace $P\bar{4}c2$ (No 116). Elle contient 4 unités de formule par maille, soit 20 atomes par maille. Les positions atomiques équivalentes ainsi que les coordonnées des atomes sont données dans le tableau 4. Les intensités des raies de diffraction sont données dans le tableau 5 pour la radiation $K\alpha$ du Cu et pour une distance goniométrique calculée pour la caméra Guinier Nonius d'un diamètre de 114,59 mm.

Le calcul des intensités a été fait avec le programme : Calculation of Powder Patterns de Yvon et al [4.16] .

pos.	Coord. des pos. équivalentes	N ^o at.	at.	coordonnées
a		8	Ru	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
b		8	Ge	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
c		4	Ru	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2

Tableau 3 Coordonnées des atomes pour Ru₂Ge₃ (Pbcn).Tableau 4 Coordonnées des atomes pour Ru₂Sn₃ (P6₃/mmc).

pos.	Coord. des pos. équivalentes	N ^o at.	at.	coordonnées
a		8	Ru	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
b		8	Sn	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
c		4	Sn	0, 1/2, 0
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2
				0, 1/2, 1/2

Tableau 5 Intensité des raies de diffraction pour Ru₂Sn₃ (P4₂/mnm, Cu Kα, φ = 114,59 mm.)

Fig. 3 a) Projection de la maille élémentaire de Ru_2Ge_3 selon l'axe c. L'origine est déplacée de $(0,0,1/4)$ par rapport au système de coordonnées du groupe d'espace Pbcn.

b) Projection de la maille élémentaire de Ru_2Sn_3 selon l'axe b. L'origine est déplacée de $(0,0,15/16)$ par rapport au système de coordonnées du groupe d'espace $P4c2$.

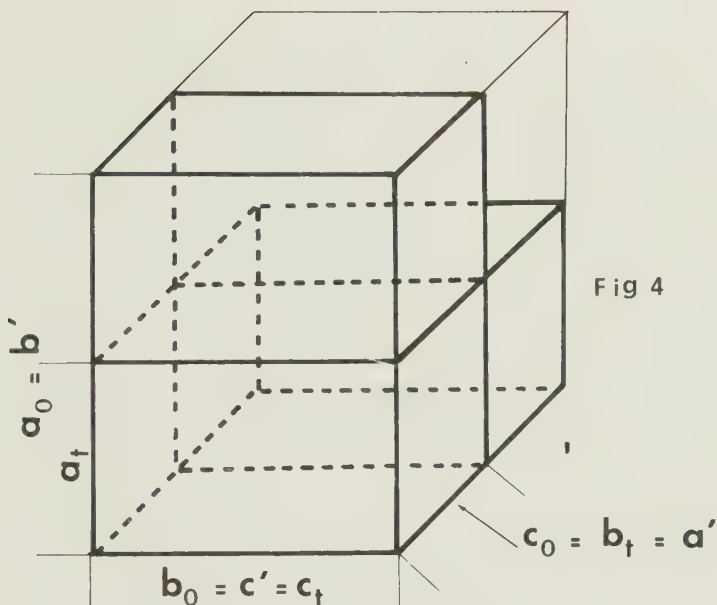


Fig 4

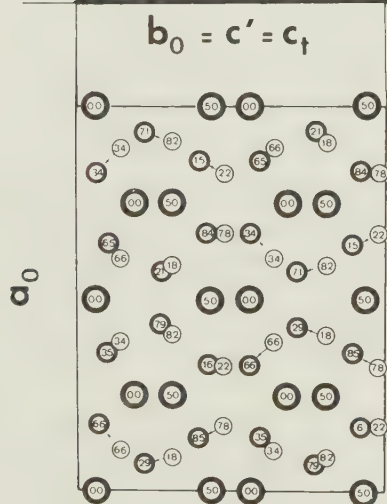


Fig 5

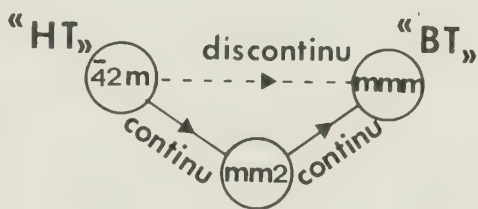


Fig 6

	G espace	G _r ponctuel	maille
HT	$P\bar{4}c2$	$\bar{4}2m$	$a_t \quad c_t$
int	$Pb2n$	$mm2$	$a' \quad b' \quad c'$
BT	$Pbcn$	mmm	$a_0 \quad b_0 \quad c_0$

Fig. 4 Définition des axes cristallographiques pour les différentes symétries. On remarque les deux orientations des mâcles de la structure "BT".

Fig. 5 Mouvement des atomes de Sn lors de la transition de phase illustré par les petits cercles (cercles fins : phase "HT", cercles gras : phase "BT").

Fig. 6 Modèles de transitions de phase : la transition est soit discontinue soit continue, mais requiert dans ce cas le passage par un groupe de symétrie intermédiaire.

4.2.3 Transition de phase

La très grande similitude entre les structures Ru_2Ge_3 et Ru_2Sn_3 à température ambiante a poussé Poutcharovsky et al. [4.3] à analyser la structure de ces composés en fonction de la température. Sur la figure 3, sont représentées les projections de ces deux structures : les cercles gras représentent les atomes de Ru et les petits cercles représentent les atomes de Ge (fig. 3 a) et les atomes de Sn (fig. 3 b). Nous remarquons que dans les projections et les décalages d'origine choisis, le réseau de Ru est quasiment le même dans les deux cas. Seuls les atomes de Ge ou de Sn sont déplacés. Les nombres indiquent les niveaux des atomes selon la troisième coordonnée.

Une première analyse à haute température a été entreprise pour Ru_2Ge_3 . Des clichés pris à la chambre de Guinier-Lenné, modifiée par Susz et Yvon [4.17] montrent que les intensités des raies d'indice $h = 2n + 1$ étaient systématiquement plus faibles que les raies calculées, au fur et à mesure que la température était élevée. Au delà de 800°C , les intensités de ces raies étaient nulles et la structure pouvait être indexée avec une maille tétragonale. Un calcul d'intensité montrait de plus que la structure de Ru_2Ge_3 à haute température se transformait en celle de type de Ru_2Sn_3 .

La température de transition élevée de Ru_2Si_3 n'a pas rendu possibles des mesures aux rayons X.

Une étude a ensuite été faite à basse température sur le composé Ru_2Sn_3 . Un petit monocristal monté sur le diffractomètre automatique a été refroidi lentement jusqu'à la température de l'azote liquide, tout en mesurant pour différentes températures l'intensité de plusieurs raies caractéristiques. Il s'est avéré que des raies de surstructure apparaissaient dès que l'on abaissait la température en dessous de la température ambiante, et qu'elles étaient de plus en plus renforcées lorsque la température diminuait.

A 103°K , la cellule élémentaire semblait toujours tétragonale, mais avec une valeur a deux fois plus grande qu'à température ambiante et un même c (sans tenir compte de la dilatation thermique)

$$a = 12,351 \text{ \AA}$$

$$c = 9,907 \text{ \AA}$$

Un calcul d'intensité montre en réalité que le monocristal est mâclé (Fig 4) et que sa vraie symétrie est orthorhombique, les deux domaines orthorhombique étant mutuellement orthogonaux. Ce calcul a montré que Ru_2Sn_3 à basse température est isotypique à Ru_2Ge_3 à température ambiante bien que, à 103°K , les raies d'indices $h = 2n + 1$ montrent une intensité plus faible que l'intensité calculée. Les positions atomiques ne sont donc pas strictement identiques.

Il est apparu d'autre part que la variation des raies de surstructure était complètement réversible. Le déplacement des atomes de Sn lors du refroidissement de Ru_2Sn_3 est illustré sur la figure 5.

Pour déterminer la position intermédiaire de ces atomes, on calcule pour chaque atome la même fraction de la différence en coordonnées atomiques entre les structures tétragonale (HT) et orthorhombique (BT) et on les additionne aux coordonnées de la structure tétragonale. On appelle ce paramètre : degré d'orthorhombicité Or

$$\text{structure HT : Or} = 0 \% \quad \text{structure BT : Or} = 100\%$$

Voici la conclusion de ces deux mesures : les deux matériaux possèdent une structure HT et une structure BT et la transition de l'une à l'autre semble continue. Un tel passage continu entre deux structures est appelé : transition de phase du deuxième ordre. Il était donc très intéressant de comparer ce résultat avec les prévisions de plusieurs théories sur ces transitions de phase. En effet, les théories formulent des conditions nécessaires pour qu'une transition continue puisse avoir lieu ; la condition la plus restrictive concerne

les groupes de symétrie ponctuels concernés [4.18]:

Il n'est pas possible, par exemple, de passer de façon continue d'une structure de groupe d'espace $P\bar{4}c2$ (gr. ponctuel $\bar{4}2m$) à une structure de groupe d'espace $Pbcn$ (gr. ponctuel mmm) car ces deux groupes n'ont pas de relation de groupe à sous-groupe.

Deux modèles sont alors possibles pour décrire la transition de phase pour nos composés (Fig 6) :

1. La transition est discontinue et de premier ordre.
2. La transition est continue, de premier ou de deuxième ordre.

Dans ce cas cette transition serait d'un type nouveau car il serait nécessaire pour décrire un passage continu de $\bar{4}2m$ à mmm de passer par un groupe intermédiaire qui soit un sous-groupe commun. Le groupe d'espace $Pb2n$ (groupe ponctuel $mm2$) pourrait jouer ce rôle. Une telle transition n'a jamais été observée à notre connaissance.

4.2.4 But et moyens

Théoriquement, la meilleure méthode pour observer une transition de phase structurale est l'emploi des rayons X. Pour résoudre notre problème, cette méthode comporte cependant des inconvénients :

1. Pour les trois composés, la température de transition est supérieure ou proche de la température ambiante. Or à haute température, dans le laboratoire de cristallographie, seules les méthodes sur les poudres peuvent être utilisées à haute température ; ces méthodes sont beaucoup moins sensibles que les mesures sur un monocristal.
2. Par la nature de la transition, les variations proches de la température de transition ne sont plus détectables. Il s'en suit que, sur un intervalle de température important, le facteur de confiance est mauvais.

Nous nous sommes proposés de déterminer la nature de la transition de phase par la mesure d'autres propriétés physiques qui permettent d'approcher T_c avec plus de finesse. Parmi les mesures effectuées, portant sur les propriétés thermodynamiques, magnétiques, optiques et de transport à haute et à basse température, la mesure de la résistivité électrique s'est avérée la plus efficace.

Si les échantillons avec le Ge et le Si sont relativement faciles à synthétiser, il est par contre extrêmement difficile d'obtenir des échantillons massifs monophasés avec l'étain. Afin d'obtenir les meilleurs échantillons possibles, nous avons dû déterminer le diagramme de phase du système Ru-Sn pour effectuer les traitements thermiques convenables des échantillons de phase $Ru_2 Sn_3$.

4.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

4.3.1 Eléments de base

Les éléments utilisés dans ce travail ainsi que leur provenance et pureté sont cités dans le tableau 6. Les impuretés ayant un effet important sur les propriétés de conduction à basse température, le Ru (2) a été spécialement purifié par Johnson Matthey. Les analyses exécutées par Johnson Matthey sont données dans le tableau 7.

Elément	Pureté	Forme	Origine
Ru (1)	99.9 %	éponge	Johnson Matthey
Ru (2)	99.988 %	éponge	Johnson Matthey
Ge	99.99 %	morceaux	United Minerals and Ch. Corp.
Si	99.999 %	morceaux	United Minerals and Ch. Corp.
Sn	99.999 %	morceaux	Balzars
Fe	99.999 %	morceaux	United minerals and Ch. Corp.

Tableau 6 Eléments utilisés dans ce travail.

Eléments détectés	Quantités en ppm (poids)	
	Ru (1)	Ru (2)
Ag	2	
Al	3	
Au	3	
Ca	20	1
Cu	3	1
Cr	2	
Fe	100	20
Ir	200	
Ma	1	
Mg	3	10
Ni	20	
Os	200	
Pd	100	10
Pt	70	
Rh	200	20
Si	30	50
Sn	30	
	987	112

Tableau 7 Analyse des impuretés contenues dans le Ru.

4.3.2 Synthèse des alliages à base de Ge et de Si

Nous savons de la littérature que les échantillons préparés dans des creusets en céramique ou carbone ont donné des résultats peu sûrs. Le meilleur moyen est alors de faire réagir les deux constituants dans un creuset métallique refroidi à l'eau. Les résultats les meilleurs (friabilité moins grande, densité de trous plus faible, pertes moindres) ont été obtenus en choisissant deux procédés de fonte successifs.

- 1) Fonte sous pression (1,5 at Ar) dans une nacelle d'Ag refroidie à l'eau, dans un tube de quartz. Cette méthode ne permet pas à elle seule d'obtenir un échantillon homogène car après réaction, la résistivité du composé est trop grande et les courants induits sont trop faibles pour chauffer l'échantillon.
- 2) L'homogénéité est alors obtenue par des fusions répétées dans le four à arc, en retournant plusieurs fois le lingot. Le four à arc ne peut être employé directement en raison des pertes par évaporation lors de la réaction.

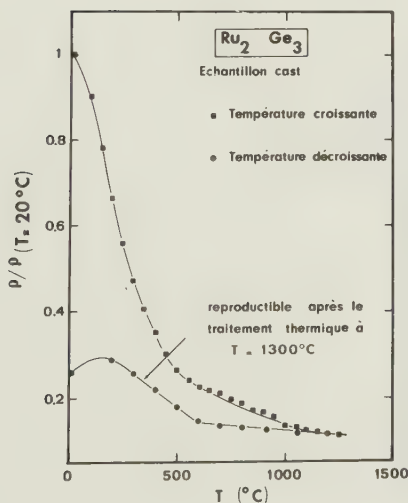


Fig. 7
Effet du traitement
thermique sur
la résistivité électrique.

Traitement thermique

La variation de la résistivité électrique en fonction de la température n'est pas reproductible si l'échantillon n'a pas été recuit au préalable. Les mesures de ρ nous ont montré (fig. 7) qu'un recuit court, quelques heures à $1300^\circ C$, était suffisant pour que les variations soient réversibles. Les traitements ont été faits dans un four à induction sous haut vide. Les échantillons étant placés dans des nacelles de BeO , cette céramique étant la seule qui ne réagisse pas avec ces composés à haute température.

4.3.3 Synthèse des échantillons de Ru-Sn

Le meilleur moyen d'obtenir des échantillons les plus proches de la composition nominale est de faire réagir l'étain et le Ru en éponge, dans une ampoule de quartz après l'avoir évacuée d'air. Après cette opération qui doit être répétée deux fois afin de faire réagir tout le Ru, les échantillons ne sont pas encore à l'équilibre : ils contiennent alors toutes les phases existantes dans le système. Cependant ils peuvent alors être fondus au four à arc sans perte. C'est seulement après la détermination du diagramme de phase que nous avons pu traiter thermiquement les échantillons avec plus de 35 % at Ru. Nous les avons recuits à 1150°C pendant un mois.

4.3.4 Préparation des échantillons pour la mesure de ρ

Du fait de la haute friabilité des échantillons et l'impossibilité de pouvoir souder par point les électrodes, une première série d'échantillons a été préparée de la manière suivante :



Fig. 8 Echantillon pour la mesure de ρ .

Une sonde avec 4 fils de W fixés dans une baguette d'alumine est plongée dans l'échantillon à l'état liquide, fondu dans un creuset de BeO (fig. 8). Le creuset est chauffé par un suscepteur dans un four à induction. Le chauffage doit être immédiatement arrêté au moment où les électrodes plongent dans le liquide afin d'éviter la contamination de l'échantillon. Cette méthode a donné de bons résultats qualitatifs, les modifications par l'électrode, à en juger par les micrographies, n'étaient que très restreintes.

Pour les mesures plus précises et quantitatives de la résistivité électrique, nous avons découpé au moyen de l'électroérosion, avec une scie à fil, des barrettes de 30 mm de longueur et de $2,3 \text{ mm}^2$ de section carrée.

4.3.5 Tirage d'un monocristal de Ru_2Ge_3

Nous avons tiré par pulling un monocristal de Ru_2Ge_3 dans le four à haute pression sous 5 at. d'Ar afin de réduire l'évaporation. Le matériau a été fondu dans un creuset de BeO avec un suscepteur en Ta. La surface du monocristal selon le plan de clivage est illustrée par une microphotographie à la figure 15 a.

4.3.6 Préparation métallographique

Les surfaces des échantillons ont été polies à la toile d'émeri jusqu'à 600 mesh, puis au spray de diamant jusqu'à $0,1 \mu$. Pour l'étude de la transition de phase, l'attaque chimique n'a pas été nécessaire étant donné que les mâcles étaient visibles en lumière polarisée.

Les observations métallographiques dans les phases du système Ru-Sn ont été faites sur des échantillons attaqués ou non-attaqués, soit en lumière polarisée, soit en lumière naturelle. Pour les attaques, les réactifs sont cités dans le tableau 8.

% Ru	Réactif		Effet	Réf.
0-25	Polysulfure d'ammonium	20°C	(Sn) noir Ru_3Sn_7 non att.	[4.20]
30-90	20 ml NH_4HF_2 saturé + 5 ml H_2O_2 à 30 %	40°C	Ru_3Sn_7 noir Ru_2Sn_3 gris (Ru) blanc	ce travail
35-90	50 ml HCl à 20 % + 5 ml H_2O_2 à 30 %	20°C	(Ru) noir Ru_2Sn_3 non att. Ru_3Sn_7	[4.19]

Tableau 8 Réactifs d'attaque pour les composés du système Ru-Sn.

4.4 MESURES ET ANALYSE DES RESULTATS

4.4.1 Métallurgie

Fusion au four à arc et effets de surfusion

Dans le four à arc déjà, le Ru_2Ge_3 a un comportement surprenant : à environ 600°C , lors du refroidissement après solidification, le pouvoir de réflexion de l'échantillon varie brusquement par petits domaines. La vague progresse dans le gradient de température. Lors du réchauffement, on n'observe pas l'inverse. Cette observation est la première évidence d'une transition de phase en cours de refroidissement. Une séquence de ce phénomène est illustrée sur la figure 9.

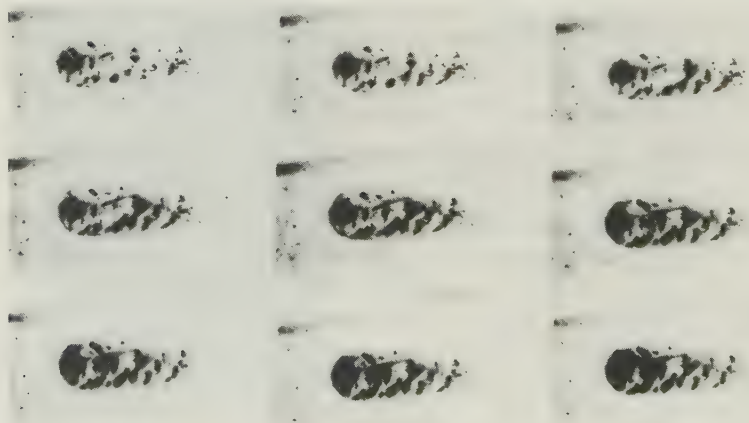


Fig. 9 Ru_2Ge_3 : séquence de refroidissement dans le four à arc.

Formation de Ru_2Ge_3

L'étude de la formation des composés intermédiaires est rendue difficile par d'importants phénomènes de surfusion et d'états solides métastables. Quelles que soient les concentrations, on observe en général deux pics de recalescence. En particulier pour Ru_2Ge_3 , le phénomène est indépendant de la quantité de matière (essais faits pour 0,1 et 25 g).

Par analyse thermique différentielle (ATD), lors de l'échauffement, on observe deux pics à 1450°C et 1495°C qui permettent de confirmer la formation péritectique de ce composé. Lorsque la température décroît, on observe deux pics à des températures moyennes de 1180°C et 1100°C , l'échantillon se réchauffant dans les deux cas presque jusqu'à la température de fusion. Après le premier pic, l'échantillon est solide (observation visuelle dans le four à haute pression). Le second pic, qui se produit à une température inférieure, semble plus énergétique. Le premier pic correspond bien à l'effet de surfusion que l'on peut attendre d'un composé de Ge. En effet Turnbull et al. [4.21] ont trouvé pour le Ge pur :

$$\Delta T = \frac{T_f - T_s}{T_f} \approx 0,18$$

où T_f = température de fusion,

T_s = température minimum d'existence de la phase liquide.

alors que la valeur moyenne que nous avons trouvé est de 0,18.

Pour le second pic, comme dans le cas de certains composés de Ge [4.22] ou de phases du type AsTe [4.23], il est probable que les composés du type Ru_2Ge_3 passent par des états métastables vitreux à haute température. En effet, pour AsTe, Carnet montre un effet de valence entre l'état vitreux et l'état cristallin. Ceci est d'autant plus probable que nous savons que les Chimney Ladder sont également sensibles aux effets de valence.

Nous avons tenté, sans succès, de retenir par trempe ultra-rapide un tel état métastable. Même au moyen d'une trempe avec un taux de 10^7 OC/s, la structure retenue est la même que celle à température ambiante.

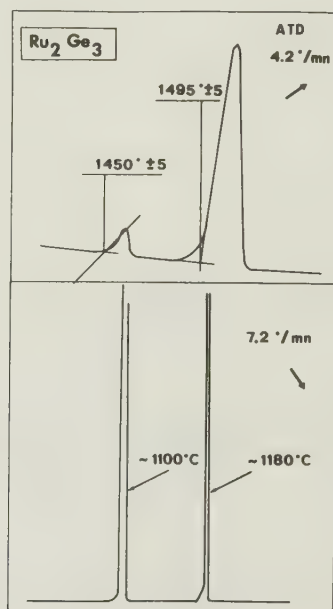


Fig. 10 ATD pour le composé
 Ru_2Ge_3

(enregistrement des arrêts
thermiques en températures
ascendante et descendante)

Diagramme de phase Ru-Sn

Afin de déterminer le diagramme de phase Ru-Sn, nous avons préparé et analysé par ATD, rayons X et métallographie, douze échantillons (Tableau 9).

Le premier résultat, d'après les rayons X, montre que les constantes réticulaires de chacune des phases ne varient pas davantage que l'incertitude de mesure, en fonction de la concentration. Les domaines d'existence sont donc extrêmement étroits.

La présence d'une phase Ru Sn_2 n'a pas été observée quel que soit le traitement thermique appliqué. A ce propos, cette phase observée par Schwomma [4.8] n'est certainement pas stabilisée par l'oxygène ; en effet, des recuits de poudre à 35 % Ru, dans des ampoules de quartz contenant différentes quantités d'air, ont montré la formation d'oxyde d'étain et non de Ru Sn_2 ; cette phase ne fait certainement pas partie du diagramme de phase binaire Ru-Sn.

Le système est donc caractérisé par l'existence de deux composés intermédiaires (fig. 11).

Liquidus et solidus

Nous avons trouvé deux eutectiques dans la synthèse Ru-Sn à 1258 ± 5 et à $220 \pm 20^\circ\text{C}$.

Ces courbes ont été déterminées parallèlement par deux méthodes :

1. Les échantillons ont été observés visuellement après différents recuits, sous pression d'argon dans du BeO.
2. Mesure par ATD sous pression dans des creusets de BeO (échantillon de référence : Ru). En raison des effets de surfusion, seuls les arrêts thermiques en température ascendante ont pu être interprétés.

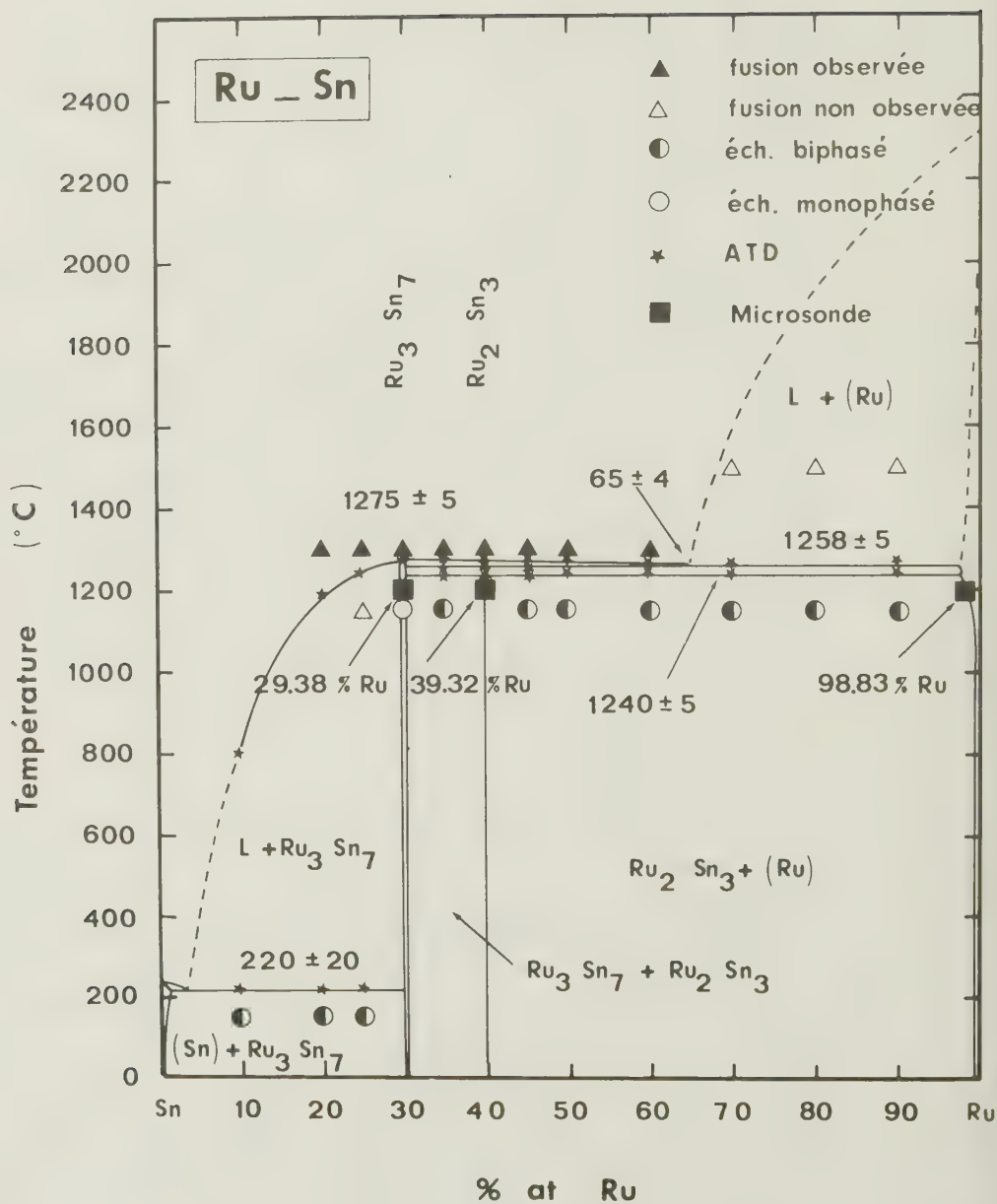


Fig 11 Diagramme de phase du système Ru-Sn.

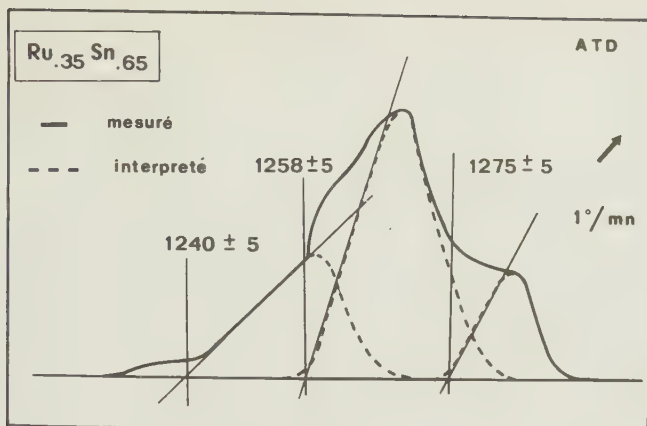


Fig 12 ATD de $\text{Ru}_{35}\text{Sn}_{65}$.
(mesure en température ascendante)

La transition à $1258^{\circ} \pm 5$ qui correspond à la température eutectique a été observée avec précision entre 35 % et 90 % Ru avec une erreur de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. (étalonnage avec un échantillon de Fe). La précision des deux autres transitions est relative à la température eutectique.

L'allure de l'arrêt thermique évolue en fonction de la concentration : de 70 % à 90 % Ru il ne subsiste que deux pics. Cette observation combinée avec l'observation visuelle des points de fusion, à 60 % et 70 % permet de situer la concentration eutectique à 65 ± 4 % Ru.

Nous remarquons par l'étude au rayons X et par métallographie (fig 13.a à 13.h) que les échantillons trempés au four à arc ne sont pas en équilibre thermodynamique pour les concentrations supérieures à 30 %.

A 35 % par exemple, (fig 13.d) on reconnaît des précipitations de la phase Ru_2Sn_3 dans une matrice de Ru_3Sn_7 . A partir de 40 % et jusqu'à 60 %, ces échantillons sont triphasés. Sur les fig 13.e et 13.f on reconnaît en lumière non polarisée, sur des échantillons attaqués avec $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$, la présence du Ru en blanc, de la phase Ru_3Sn_7 en noir et de la phase Ru_2Sn_3 en gris. Pour 50 et 60 % (fig 13.g et 13.h) les échantillons attaqués avec $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ et observés en lumière non polarisée montrent les précipitations de Ru en noir dans une matrice blanche que l'on reconnaît être, après attaque avec $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$, constituée de Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 .

Solutions solides terminales

La solubilité du Ru dans Sn est extrêmement faible du fait de l'absence de variation détectable de la constante réticulaire et de la très faible différence entre la température de fusion de l'étain et de la température de l'eutectique.

Du côté riche en Ru, une étude à la microsonde sur un échantillon à 40 % Ru, recuit et trempé à 1200°C, a montré la présence de trois phases Ru_2Sn_3 , Ru_3Sn_7 et (Ru). La solution solide de Ru a la concentration moyenne détectée à la microsonde: de Ru 98,83 Sn_{1,17}. La solubilité de l'étain dans le ruthénium est donc certainement inférieure à 1 % à température ambiante.

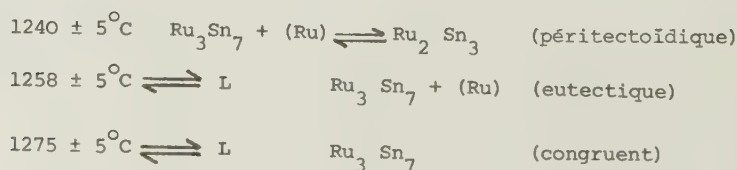
Ru_3Sn_7

D'après les résultats de l'ATD et par micrographie, la formation de Ru_3Sn_7 est congruente. La micrographie montre un échantillon monophasé avec de grands grains. Un échantillon, de 1,5 mm Ø, était monocristallin après un recuit d'un mois à 1150°C. Cette phase est en équilibre avec (Sn) et Ru_2Sn_3 . La composition moyenne de la phase Ru_3Sn_7 détectée par microsonde sur un échantillon à 40 % de Ru trempé à 1200°C est: Ru_{29,38} Sn_{70,62}.

Ru_2Sn_3

Aux températures inférieures à 1240°C, la phase Ru_2Sn_3 est en équilibre avec les deux phases Ru_3Sn_7 et (Ru).

L'ATD a montré pour 35% Ru, un arrêt thermique complexe pouvant être interprété comme un triple pic aux températures :



L'analyse aux rayons X et la métallographie sur les échantillons recuits à 1150°C pendant un mois, sont cohérentes avec le diagramme de phase proposé.

En particulier, on reconnaît sur un échantillon à 35 % (fig. 13.i) l'équilibre entre les phases Ru_2Sn_3 et Ru_3Sn_7 . En lumière polarisée, on remarque sur le même échantillon (fig. 13.j) que les domaines de Ru_2Sn_3 sont composés de plusieurs grains cristallins d'orientation différente.

A partir de 40 %, la phase Ru_3Sn_7 a quasiment disparu (fig. 13.k et suivantes).

La concentration détectée par microsonde sur un échantillon à 40 % trempé à 1200°C est $\text{Ru}_{39,32}\text{Sn}_{60,68}$.

Il est certainement très difficile d'obtenir des échantillons à l'équilibre à haute température du fait de la très faible différence entre la température de décomposition eutectique et la température de formation péritectoïdique ($\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$).

Ru % at	Phases observées	Traitement thermique T_A ($^{\circ}\text{C}$)	Maille ($\text{\AA}$)	
			a	c
10 20	(Sn) + Ru_3Sn_7		5,831 9,351	3,182
30	Ru_3Sn_7	1150	9,351	
35	Ru_3Sn_7 + Ru_2Sn_3	1150	9,351 6,178	9,916
40	Ru_2Sn_3	1150	6,178	9,916
45 50 60 70 80 90	Ru_2Sn_3 + (Ru)	1150	6,178 2,704	9,916 4,283

Tableau 9 Résultats de l'analyse aux rayons X sur les échantillons du système Ru-Sn.

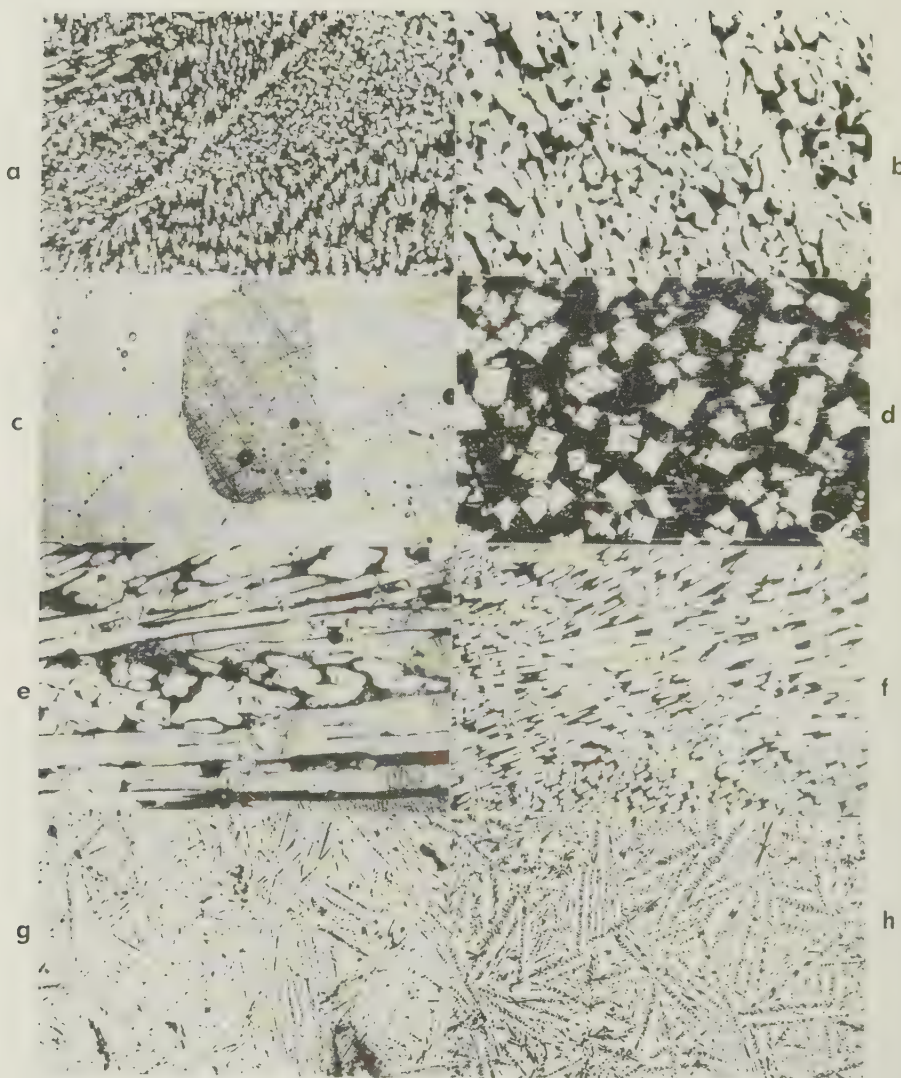


Fig 13 a à 13 h Etude métallographique de composés du système Ru-Sn observés après la fonte au four à arc.

- | | |
|------------|------------|
| a) 20 % Ru | b) 28 % Ru |
| c) 30 % Ru | d) 35 % Ru |
| e) 40 % Ru | f) 45 % Ru |
| g) 50 % Ru | h) 60 % Ru |

(G = 100 x)



Fig 13 i à 13 p. Etude métallographique de composés du système Ru-Sn observés après une trempe à l'argon à 1150°C .

- | | |
|------------|------------|
| i) 35 % Ru | j) 35 % Ru |
| k) 40 % Ru | l) 45 % Ru |
| m) 50 % Ru | n) 60 % Ru |
| o) 70 % Ru | p) 90 % Ru |

(G = 100 x)

4.4.2 Observations métallographiques

Nous avons remarqué qu'en lumière polarisée, l'anisotropie du cristal se répercute sur les propriétés optiques, en particulier sur le coefficient de réflexion. Chaque grain d'un échantillon montre donc une intensité réfléchie différente suivant son orientation. Ceci est illustré sur les figures 13.i et 13.j pour un échantillon de $\text{Ru}_{35}\text{Sn}_{65}$ attaqué avec $\text{NH}_4\text{F} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$. Sur la figure 13.i, l'échantillon de $\text{Ru}_{35}\text{Sn}_{65}$ observé en lumière naturelle et montre une zone noire (Ru_3Sn_7) et une zone blanche (Ru_2Sn_3). Sur la figure 13.j le même échantillon observé en lumière polarisée montre la répartition des grains de Ru_2Sn_3 suivant leur orientation.

Nous savons de l'étude aux rayons X que Ru_2Si_3 et Ru_2Ge_3 ont, à température ambiante, une structure orthorhombique, et que ces cristaux sont mûclés (Fig. 14 a et 14 b). Nous avons vérifié ce fait par l'observation métallographique en lumière polarisée sur tous les pseudo-ternaires $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ et $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ avec $x < 2,5$. Chaque grain est décomposé en différents domaines géométriques apparaissant sombres ou lumineux, et correspondant aux deux directions de mûclage. Cette observation est illustrée à la figure 14 pour les deux composés binaires.

Le mûclage n'étant observé que dans la structure orthorhombique, il est évident qu'il est étroitement lié à la transition de phase et que :

- 1) Il doit exister sur un monocristal une relation d'orientation entre les axes cristallographiques et les plans de mûcles,
- 2) Les mûcles doivent disparaître à la température de transition.
- 3) La non-observation de la coexistence de domaines mûclés et non mûclés est la preuve que dans l'intervalle de température correspondant à cette observation, la variation des propriétés ne peut pas être imputée à la variation d'un équilibre biphasé.

- 4) Théoriquement, on devrait remarquer une variation brusque de l'intensité relative des mâcles à T_c , surtout si la transition est de premier ordre. Dans ce cas, on devrait observer la coexistence des deux phases.

Trois expériences ont été tentées pour répondre à ces questions.

Relations entre plan de mâcles et axes cristallographiques

Pour Ru_2Si_3 et Ru_2Ge_3 , le rapport a_0/c_0 mesuré est de $2,000 \pm 0,001$. Il est probable cependant que ce rapport dévie très légèrement de cette valeur à T_c du fait que le cristal est mâclé. Si le cristal est mâclé c'est que l'énergie associée à la déformation à T_c pour un mâclage est probablement plus faible que l'énergie de déformation uniforme du cristal (Cas semblable à différentes transitions martensitiques).

Les directions des plans de mâcles ne peuvent pas être parallèles aux axes cristallographiques car, avec une valeur de a_0/c_0 différente de 2, le cristal ne supporterait pas une telle déformation. La seule orientation possible des plans de mâcles est alors à 45° des axes cristallographiques. (Fig. 15 b). La compensation des contraintes se situe dans les plans de mâcles.

Cette hypothèse est parfaitement vérifiée sur un monocristal de Ru_2Ge_3 que nous avons orienté au moyen de la caméra Laue et taillé dans le plan a_0/c_0 à l'électroérosion. Nous remarquons une très grande différence d'espacement et de forme des domaines mâclés entre le monocristal et les échantillons polycristallins (Fig 14 a et 15 a).

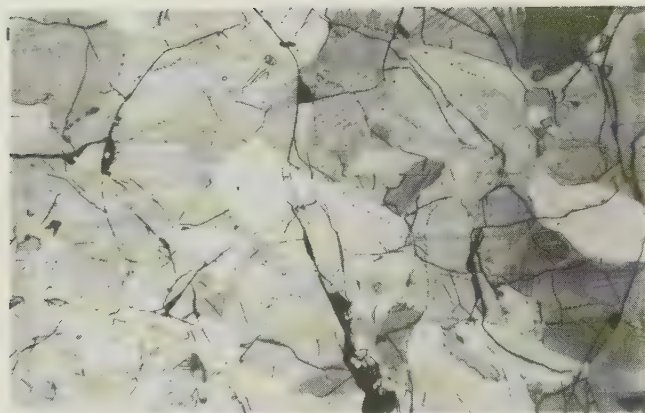


Fig.14 a Observation en lumière polarisée ($G = 140 \times$)
d'un échantillon polycristallin de Ru_2Ge_3 .

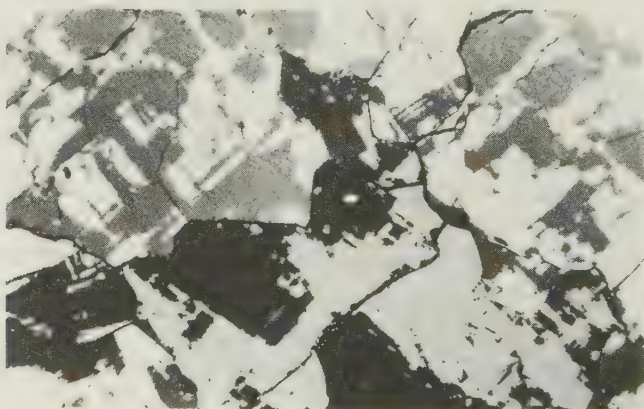


Fig.14 b Observation en lumière polarisée ($G = 140 \times$)
d'un échantillon polycristallin de Ru_2Si_3 .

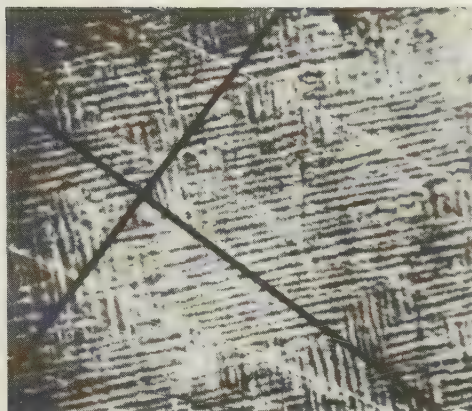


Fig.15 a Orientations relatives des plans de mâcles et des axes cristallographiques. Observations successives en lumière polarisée (790 $\times$) et à la caméra Laue.

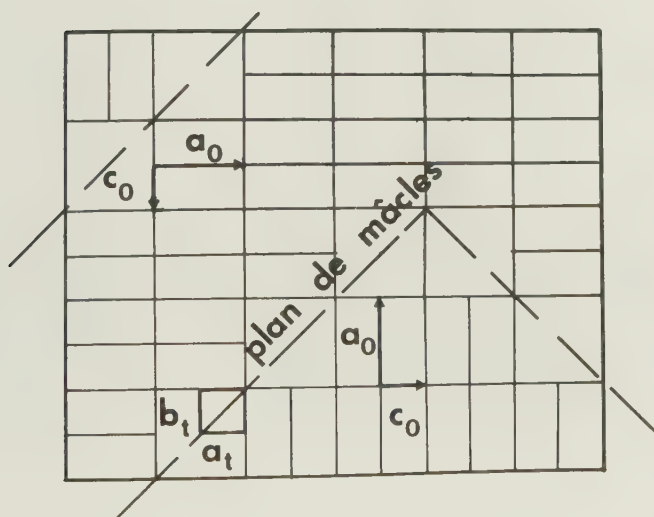


Fig.15 b Illustration à l'échelle des mailles élémentaires.

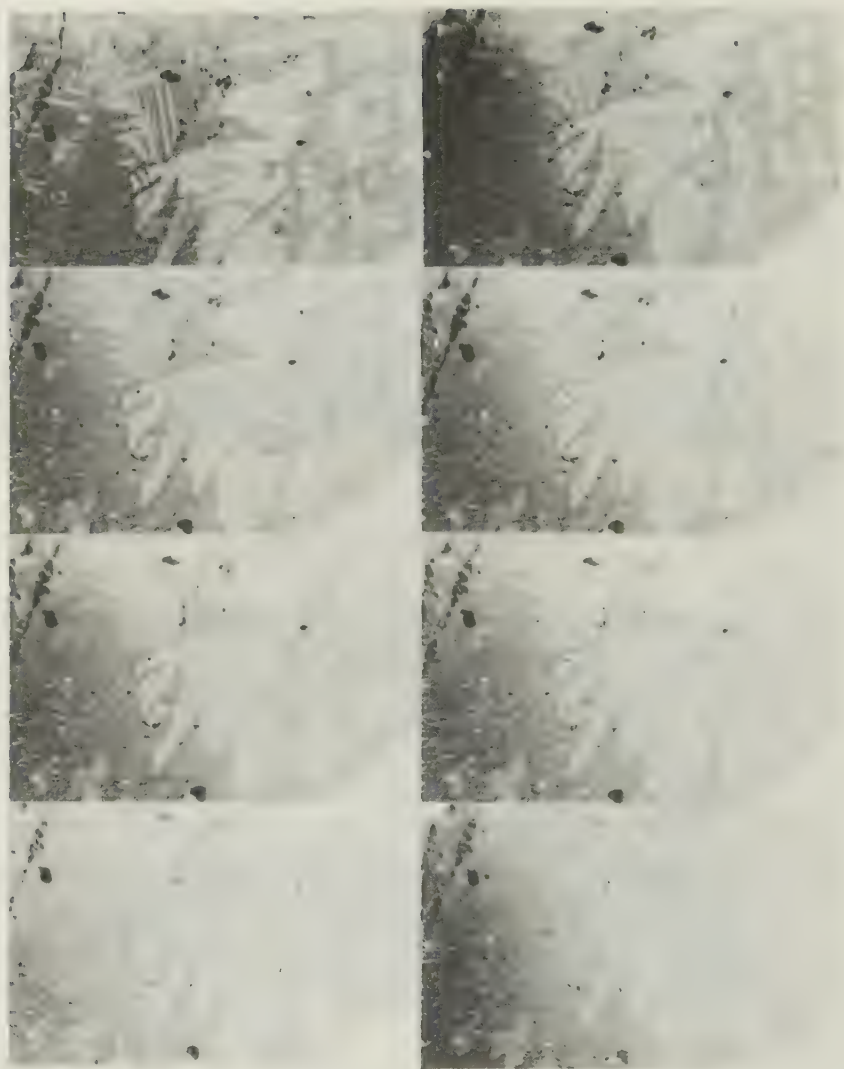


Fig 16.a Observation métallographique à haute température d'un échantillon de Ru_2Ge_3 (150 x) en température croissante ($T = 20, 100, 200, 400, 600, 800, 1000$ et 1200°C).

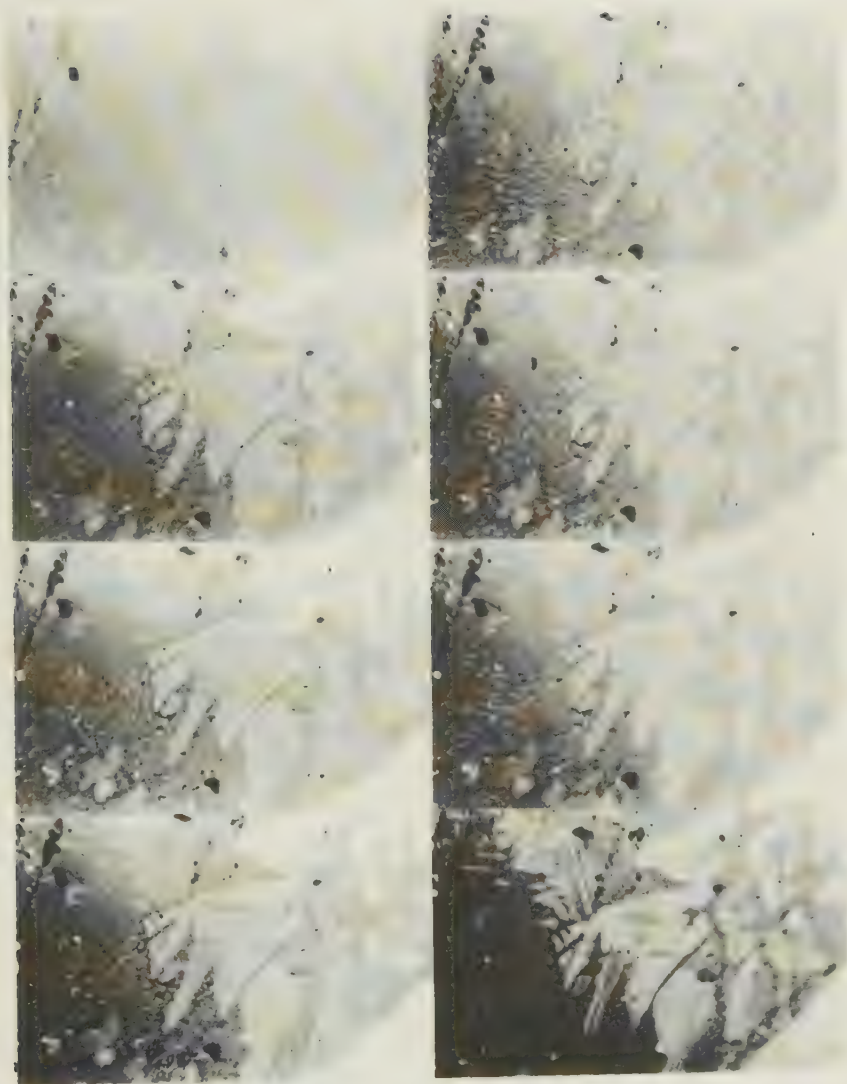


Fig 16 b Observation métallographique à haute température d'un échantillon de Ru_2Ge_3 (150 x) en température décroissante ($T = 1000, 900, 800, 600, 400, 200, 100$ et 20°C).

Ru_2Sn_3

En relation avec la grande hystérésis que nous avons observée par la mesure de la résistivité (Fig. 26), l'état de Ru_2Sn_3 à température ambiante n'est pas le même si l'échantillon a été refroidi ou s'il a été recuit avant l'observation.

La préparation métallographique trempée dans l'azote liquide avant l'expérience n'a pas révélé de traces de mâcles. Ce phénomène est expliquable d'après les résultats de l'étude à basse température au diffractomètre automatique (cf. p. 101).

Ru_2Ge_3 à haute température

Nous avons observé en lumière polarisée un échantillon polycristallin de Ru_2Ge_3 en fonction de la température avec le rattachement à haute température d'un microscope métallographique*.

Chaque échantillon a été cyclé plusieurs fois entre la température ambiante et 1200°C . Il est bien évident que cette expérience n'a eu pour but que de déterminer qualitativement l'influence de la température sur la transition de phase, car deux difficultés majeures sont inhérentes à la méthode :

- la température de la surface de l'échantillon est très mal connue car pour éviter les réactions, l'échantillon doit être isolé du thermocouple par une céramique.
- l'observation des mâcles se fait avec les nicols croisés, ce qui fait que l'intensité observable est extrêmement faible. Il est alors difficile de continuer les observations près de T_c .

* Le microscope métallographique de la section de médecine dentaire de la Faculté de Médecine de l'Université de Genève a été obligeamment mis à disposition par le Professeur J.M. Meyer.

Au cours de cette expérience, nous avons remarqué (Fig 16) :

- 1) Les mâcles disparaissent uniformément dans tout le cristal lorsque la température s'élève, et apparaissent de la même façon quand la température décroît.
- 2) La variation d'intensité a lieu sur un très grand intervalle de température.
- 3) Si l'échantillon est non recuit ou non cyclé, la forme des domaines est légèrement différente à température ambiante après le premier cycle. (Fig 16 a et 16 b à 20 °C).
- 4) Si l'échantillon est recuit ou cyclé, les domaines ne changent pas de forme en fonction de la température et réapparaissent inchangés lorsque la température est inversée.
- 5) L'intensité relative des domaines mâclés varie apparemment de manière reproductible et réversible avec la température.
- 6) Aucun saut d'intensité relative n'a été détecté.
- 7) En aucun moment la coexistence de grains mâclés et non mâclés n'a été observée.

Nous avons vérifié par cette expérience que la transition de phase est accompagnée par des effets sur les propriétés du matériau sur un très grand intervalle de température et que ces effets ne sont aucunement imputables à l'existence d'un équilibre biphasé, par le fait que tous les grains restent mâclés dans ce domaine de température. De plus si la transition est de premier ordre, l'expérience tentée sur Ru_2Ge_3 montre que l'anisotropie optique a disparu à une température inférieure à T_c . Il en résulte que les propriétés optiques ne sont pas adéquates pour approcher avec assez de finesse la température de transition.

4.4.3. Diffraction aux rayons X

Ru_2Ge_3 à haute température

Un échantillon de Ru_2Ge_3 recuit et mis en poudre a été analysé au diffractomètre à haute température*. La hauteur de l'échantillon, disposé sur une plaquette de BeO a été réglée par rapport à l'angle 2θ connu de la raie la plus intense de la substance. L'analyse a porté alors sur la position et l'intensité de quatre raies dont une raie de surstructure. Les valeurs 2θ mesurées ont été corrigées par rapport à un étalonnage à température ambiante : la même correction a ensuite été faite à toutes les températures. La valeur des constantes réticulaire a alors été calculée par la méthode des moindres carrés. Les intensités relatives ont été obtenues en évaluant la surface des pics par pesée du papier du diffractogramme. Les résultats sont réunis à la figure 17.

Nous avons remarqué une décroissance de l'intensité de la raie de surstructure I_s par rapport aux raies non affectées par la transition I_o lorsque la température augmentait. Le rapport des intensités I_s/I_o mesuré varie de 70 % à 20°C à 0 % à 850°C par rapport à la valeur calculée à température ambiante. L'accord à température ambiante est mauvais, cependant il est bien connu que dans le cas d'une poudre, les orientations préférentielles jouent un rôle important sur l'intensité relative des raies. Ce facteur est d'autant plus marqué pour le rattachement à haute température que le support d'échantillon n'est pas tournant. La variation I_s/I_o est reproductible et n'a pas présenté d'hystérésis détectable. Si la mesure des intensités n'a pas apporté d'éléments nouveaux pour l'étude de la transition, nous avons remarqué par contre des effets sur la dimension de la maille en fonction de la température

* (Diffractomètre obligeamment mis à disposition par Alusuisse à Neuhausen).

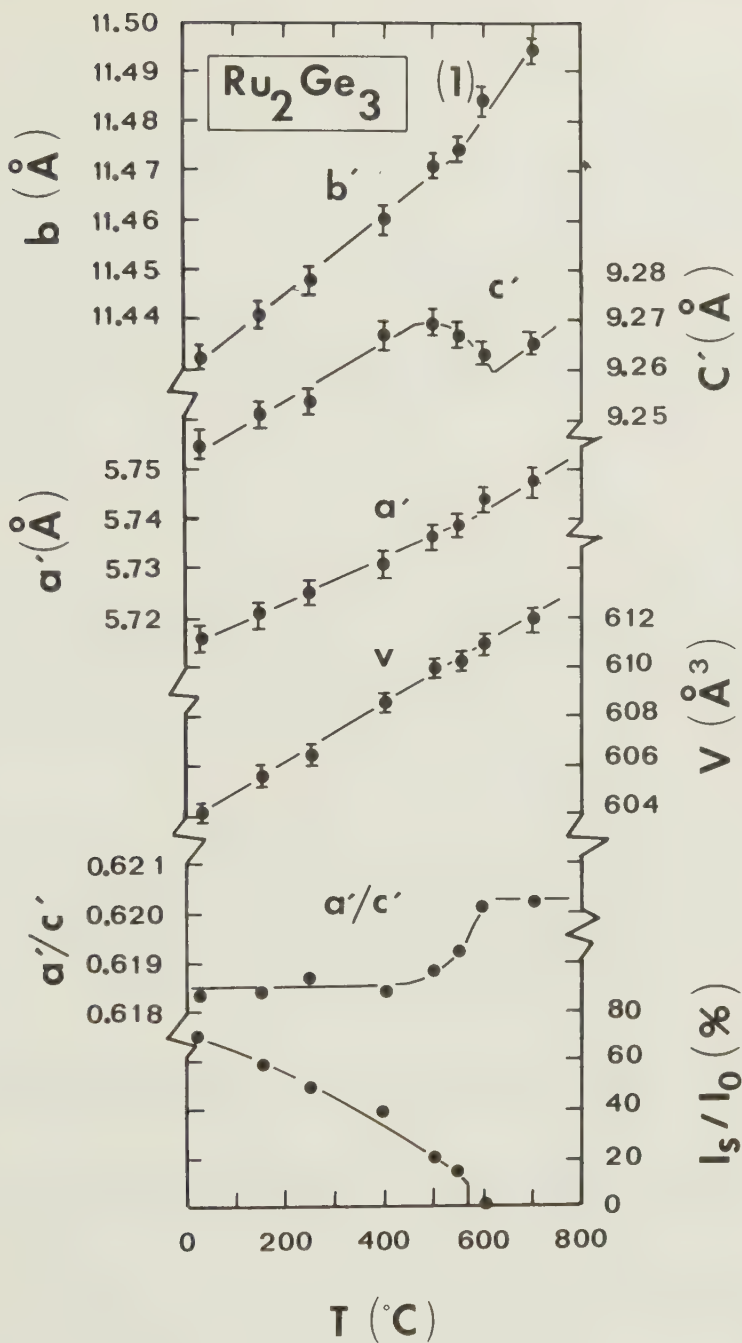


Fig 17 Constantes réticulaires et intensité relative de la raie de surstructure de Ru₂Ge₃ à haute température.

Cette mesure nous a permis de faire les constatations suivantes :

- 1) Le rapport $a_0/c_0 = b'/a' = 2,000 \pm 0,001$ de 0°C à 800°C .
- 2) La transition de phase est marquée par une variation de rapport $a'/c' = c_0/b_0$ de 0,3 %. Cette variation est compensée par une variation inverse de $c'/b' = b_0/a_0$ de telle manière que l'on ne détecte pas de variation de volume à la température de transition.
- 3) Le coefficient de dilatation volumique moyen β est dans les deux phases :

$$\beta = (19,74 \pm 0,03) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

- 4) La température de transition ne peut pas être fixée avec précision du fait de la faible intensité des raies de surstructure près de T_c . Cette température se situe cependant approximativement à 850 K.

Ru_2Sn_3 à basse température

Un monocristal de Ru_2Sn_3 placé sur diffractomètre automatique Philips PW1100 a été analysé en fonction de la température, le cristal étant refroidi par un jet d'azote jusqu'à la température de 103 K. Nous avons fait les observations suivantes :

- 1) A température ambiante, avant d'avoir été refroidi, le cristal possédait une symétrie tétragonale, aucune raie de surstructure n'était perceptible.
- 2) En refroidissant le cristal, des raies de surstructure apparaissent à 270 K environ. Ces raies nécessitent le dédoublement du paramètre a_t , la symétrie apparente

- 3) L'intensité moyenne des raies de surstructure augmente progressivement lorsque la température du cristal est abaissée. Ce phénomène semble réversible sur un grand domaine de température.
- 4) En réchauffant le cristal à température ambiante, les raies de surstructure ne disparaissent pas complètement. Un effet d'hystérésis est donc présent.

Ces observations nous permettent de déduire que la transition de phase pour Ru_2Sn_3 est très semblable à celle de Ru_2Ge_3 . La présence d'un effet d'hystérésis près de la température ambiante indique que cette transition de phase est de premier ordre, donc discontinue. De plus, l'augmentation progressive des intensités des raies de surstructure laisse supposer que la transition discontinue est accompagnée d'un effet continu et réversible sur un grand intervalle de température.

Afin de déterminer l'arrangement exact des atomes dans la maille en fonction de la température, 200 réflexions de Bragg ont été mesurées à quatre températures différentes, dans l'ordre suivant : 300 K, 203 K, 103 K puis à 300 K. Le dépouillement de ces données s'est effectué selon les méthodes standard en cristallographie et a donné les résultats suivants :

- 1) A 300 K, la structure de Ru_2Sn_3 est tétragonale, les positions atomiques sont celles décrites par Schwomma et Nowotny.
- 2) A 203 K, le cristal possède la symétrie orthorhombique, les positions atomiques étant peu différentes de celles à température ambiante.
- 3) A 103 K, la structure est toujours orthorhombique, les positions atomiques s'approchant des positions atomiques de la structure de Ru_2Ge_3 à température ambiante.

- 4) L'affinement de la structure à température ambiante après le cycle refroidissement, était plus difficile du fait de la très faible intensité des raies de surstructure: il a toutefois été démontré que le cristal est toujours de symétrie orthorhombique, donc il ne s'est pas transformé dans l'état initial à cette température.

L'hystérésis montre que cette transition est certainement du premier ordre, mais qu'elle n'est pas achevée à T_c . Ces constatations ne sont pas en accord avec les constatations de Poutcharovsky et al 4.3 qui proposait une transition de phase continue.

- 5) Comme dans le cas de Ru_2Ge_3 , Ru_2Sn_3 ne présente pas à basse température un écart du rapport a_0/c_0 différent de $2,000 \pm 0,001$.
- 6) Le rapport c_0/b_0 ne varie que de 0,05 % entre les valeurs prises à 103 K et 300 K.
- 7) Le coefficient de dilatation volumique moyen β est un peu plus faible pour Ru_2Sn_3 que pour Ru_2Ge_3 ; à basse température il vaut :

$$\beta = (4,80 + 0,03) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Le diffractomètre ne pouvant travailler à des températures supérieures à la température ambiante, nous avons continué l'étude de ces composés par la mesure de la variation de la résistance électrique en fonction de la température.

4.4.4 Mesures de résistivité électrique, d'effet Hall, de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique.

Comme nous l'avons dit au chapitre 2, la mesure de la résistivité électrique est un excellent moyen de détecter une transition de phase. Pour analyser les résultats, nous avons recouru à des mesures de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique et d'effet Hall.

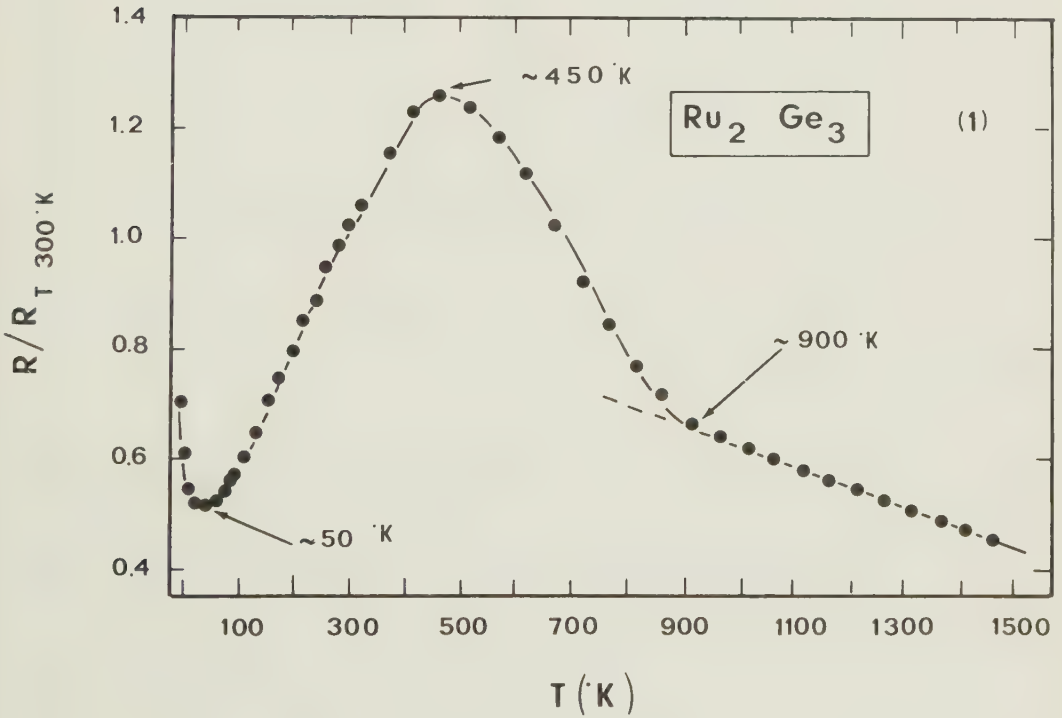


Fig. 18 : Variation relative de ρ pour Ru_2Ge_3 (1) .

No	Composition	y	x	Ru utilisé	ppm Fe
8	Ru_2Si_3	3			
11	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$	2		Ru(1)	
12		1			
6		0,5			
7		0,25			
13		0,12			
1	Ru_2Ge_3			Ru(1)	20
2				} Ru(2)	39
3					26
4					44
5					1, 2
15	$\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$		0,25	Ru(1)	
14			0,5		
9			1		
10			2		
10	Ru_2Sn_3			Ru(2)	

Tableau 10. Echantillons pour la mesure de la résistivité électrique*.

Nous avons mesuré dans une première étape la résistance électrique des trois composés Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 et Ru_2Sn_3 , synthétisés avec Ru(1) (Tableau 6).

Nous avons déterminé une conductibilité de caractère semi-conducteur pour Ru_2Si_3 , métallique pour Ru_2Sn_3 et un comportement mal défini pour Ru_2Ge_3 .

* Le dosage du Fe a été fait par ANALIX SA à Genève par analyse par voie humide.

Une mesure de chaleur spécifique ^{*} pour Ru_2Ge_3 a permis de déterminer une très faible densité d'états électroniques à basse température (Fig 19).

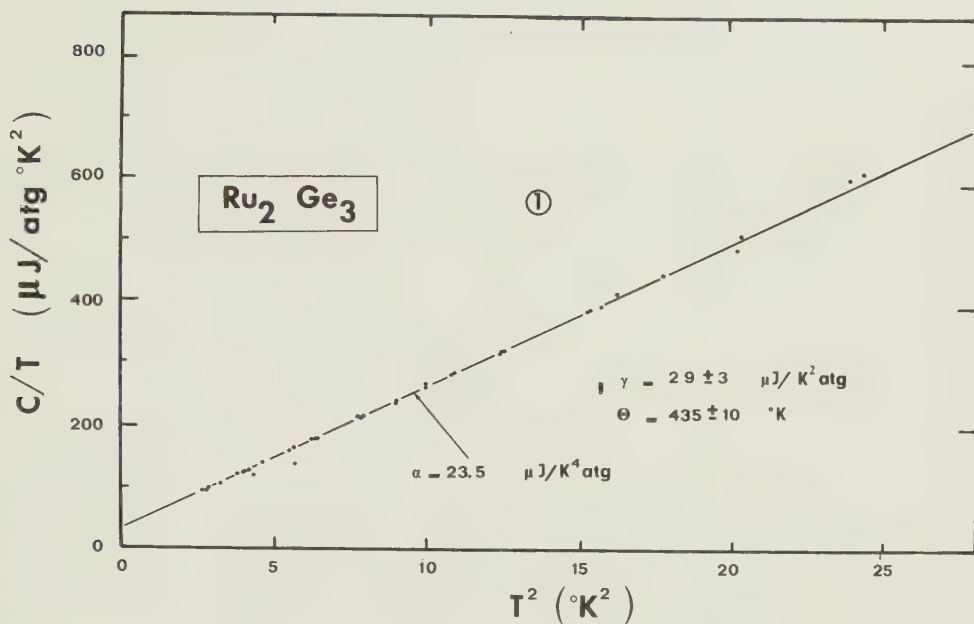


Fig. 19 : Evaluation du coefficient de chaleur spécifique électronique pour Ru_2Ge_3 (1).

La chaleur spécifique de cet alliage est bien représentée par la relation:

$$C_V = \gamma \cdot T + \alpha T^3$$

où γT est la chaleur spécifique électronique due aux électrons de conduction et αT^3 la chaleur spécifique due aux phonons.

Pour un gaz d'électrons libres, γ est donné par :

$$\gamma = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2 \cdot m \cdot N^{1/3}}{h^2 \left(3, \pi^{2/3} / V_{\text{at}} \right)^{2/3}}$$

* Mesure faite par le Dr. A. Junod.

et la température de Debje :

$$\theta = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 \cdot R}{5\alpha}}$$

où N est le nombre d'électrons par mole, m la masse de l'électron libre, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et R, la constante des gaz.

L'analyse de cette mesure (Fig. 19) a donné les résultats :

$$\gamma = 29 \pm 3 \quad \frac{\mu J}{\text{atg. K}^2}$$

$$\theta = 435 \pm 10 \text{ K}$$

La masse molaire étant de 83,982 et la densité de $9,23 \text{ g/cm}^3$ nous obtenons une densité électronique n (sans tenir compte d'un effet quelconque sur la masse de l'électron) :

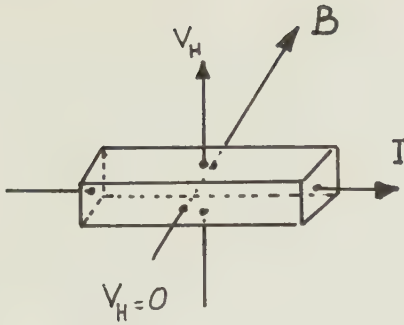
$$n = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ électrons/atome} = 7,5 \cdot 10^{18} \text{ électrons/cm}^3$$

La conductibilité électrique à 4,2 K est du même ordre de grandeur que celle d'un composé d'In As du type n dopé avec une concentration de 10^{18} é1/cm^3 [4.24] .

La mesure de la résistivité électrique ne nous permet pas de déterminer la concentration en porteurs de charge, car pour un semiconducteur extrinsèque la conductibilité σ est donnée par :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)$$

μ_n et μ_p étant respectivement les mobilités des électrons et des trous
n et p étant respectivement les densités d'électrons et de trous.
e étant la charge de l'électron.



Une mesure d'effet Hall * nous a permis de constater que cet échantillon avait une conductibilité du type n.

La tension de Hall V_H est proportionnelle au courant I , au champ magnétique B et inversement proportionnelle à l'épaisseur t de l'échantillon dans la direction du champ :

$$V_H = \frac{R \cdot I \cdot B}{t}$$

La figure 20 donne les résistivités de Hall ρ_H mesurées en fonction du champ magnétique pour différentes températures :

$$\rho_H = \frac{V_H \cdot t}{I} = R \cdot B$$

ce qui permet de déterminer le nombre de porteurs de charge en fonction de la température (Tableau 11). En négligeant l'effet des trous, nous utilisons la formule approchée :

$$R = - \frac{1}{n \cdot e}$$

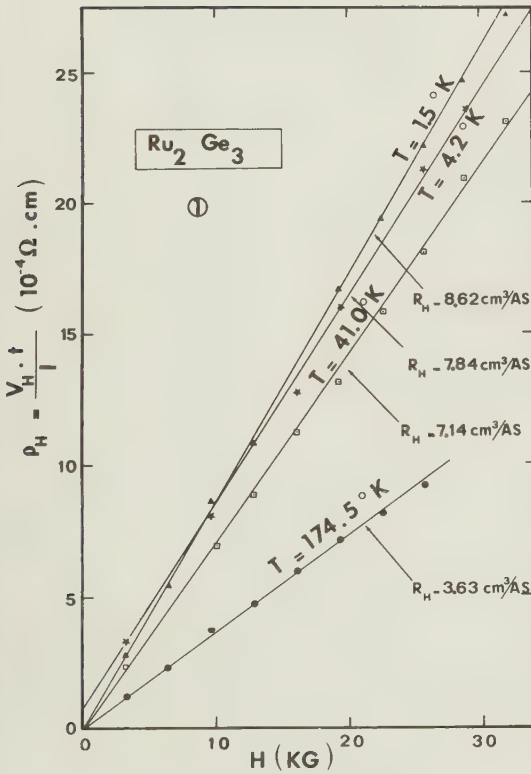


Fig 20 Résistivité de Hall ρ_H en fonction du champ magnétique .

* par Monsieur M. Christen .

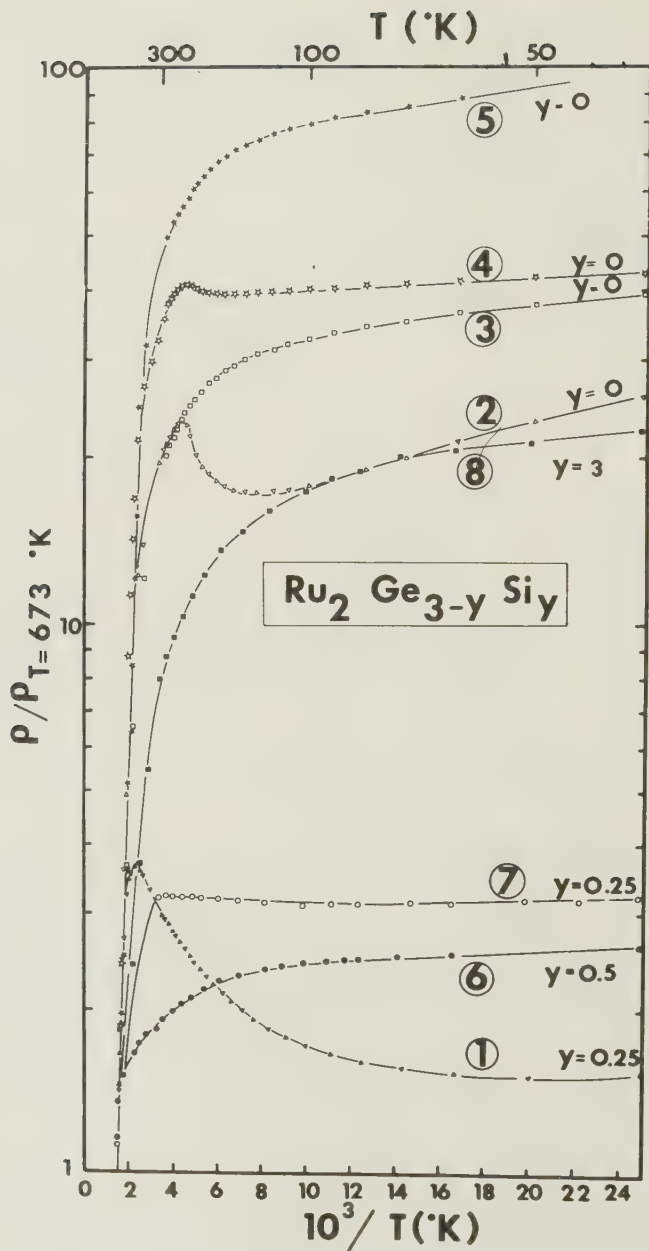


Fig. 21 Résistivité électrique de composés $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ en fonction de la température dans le domaine extrinsèque.

T	K	1,5	4,2	41,0	174,5
R	$\text{cm}^3/\text{A.s}$	-8,62	-7,84	-7,14	-3,63
n	$\text{él}/\text{cm}^3$	$0,7.10^{18}$	$0,8.10^{18}$	$0,9.10^{18}$	$1,7.10^{18}$

Tableau 11. Interprétation de la mesure de l'effet Hall pour Ru_2Ge_3 (1) .

Il n'a malheureusement pas été possible de mesurer l'échantillon à des températures supérieures à 174,5 K, néanmoins le comportement de Ru_2Ge_3 est absolument parallèle à celui de InAs dopé [4.24] .

Le coefficient de Hall R varie peu dans le domaine extrinsèque.

La conductibilité de Ru_2Ge_3 (1) est donc caractérisée par l'existence de niveaux donneurs dont les impuretés sont ionisées au delà de 50 °K environ. Aux températures supérieures, et avant l'établissement de la conductibilité intrinsèque à 400 K environ, le nombre d'électrons de conduction reste pratiquement constant, l'augmentation de résistivité étant due à l'interaction électron-phonon.

Cette hypothèse est vérifiée par le fait qu'un échantillon de Ru_2Ge_3 (5) synthétisé avec du Ru contenant 10 fois moins d'impuretés, Ru (2), ne présente pas de minimum de résistivité (fig 21) .

En étudiant la conductibilité à basse température pour les pseudo-ternaires $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ et $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ (Fig. 22 a et b) nous remarquons que cet effet n'est sensible que pour les échantillons proches de Ru_2Ge_3 (1).

Il est probable que les concentrations importantes d'Ir (200 ppm), de Pd (100 ppm) et de Rh (200 ppm) jouent un rôle dans les niveaux donneurs de la structure de bande de ces alliages.

A haute température, ($T > 400$ K), la conductibilité est intrinsèque pour tous les composés semiconducteurs. Pour $x = 2$ la conductibilité devient métallique. Pour Ru_2Sn_3 , elle est nettement métallique (Fig. 26).

Dans le domaine intrinsèque, l'expression de la neutralité de charge conduit à la concentration des porteurs (cas non-dégénéré) :

$$n_i = p_i = 2 \cdot \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_e \cdot m_p)^{3/4} \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

où m_e et m_p sont la masse effective des électrons et des trous et E_g la largeur de la bande interdite.

Dans ce domaine la variation de la conductibilité est donnée par le terme exponentiel, la mobilité variant peu par rapport à ce facteur :

$$\rho \sim \frac{1}{\tau} \sim e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Nous avons calculé la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration (Fig. 23 a et b). On remarque une très nette variation de E_g lors de la transition de phase, ainsi qu'en fonction de y et de x .

En particulier pour Ru_2Si_3 , la largeur de la bande interdite de la structure basse température est approximativement deux fois plus grande que celle de la structure haute température.

Nous présentons sur les figures 24 a et b la variation de la résistance électrique pour Ru_2Si_3 et Ru_2Ge_3 . Ces deux mesures montrent dans l'ensemble un comportement semblable. Cependant l'hystérésis sur près de 1100 K observée sur Ru_2Si_3 est douteuse. Il est très difficile d'obtenir une barette de bonne qualité de ce composé. L'échantillon étant toujours sillonné de fissures, la mesure de résistivité a alors été faite sur un échantillon dont le rapport entre la longueur et la section était relativement faible.

Par contre, la transition de phase pour Ru_2Ge_3 a pu être observée sur une barette de 30 mm de longueur et de 2,3 mm de section. La variation est reproductible mais, pas réversible : l'hystérésis s'étend sur 400 K environ.

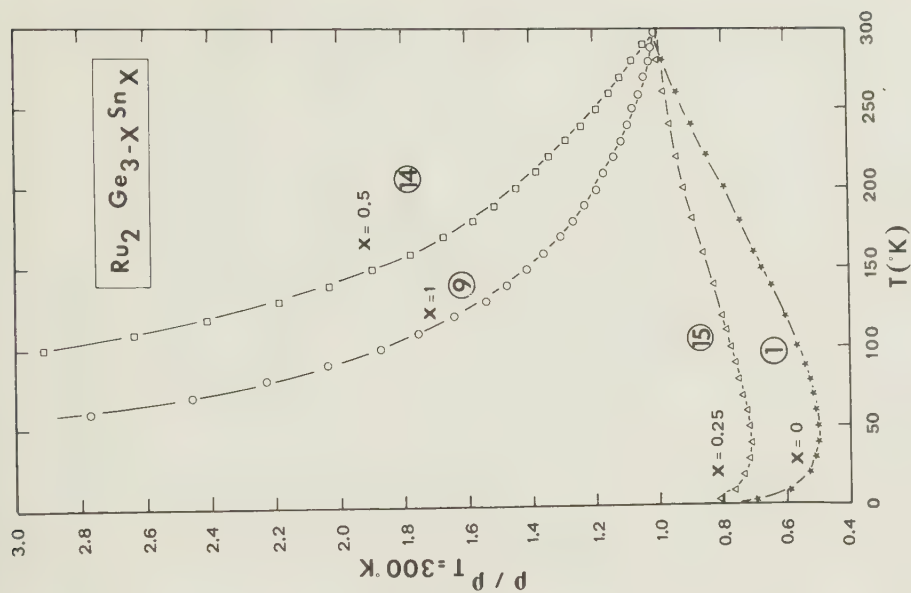


Fig. 22 b Résistivité électrique des composés $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ dans le domaine extrinsèque.

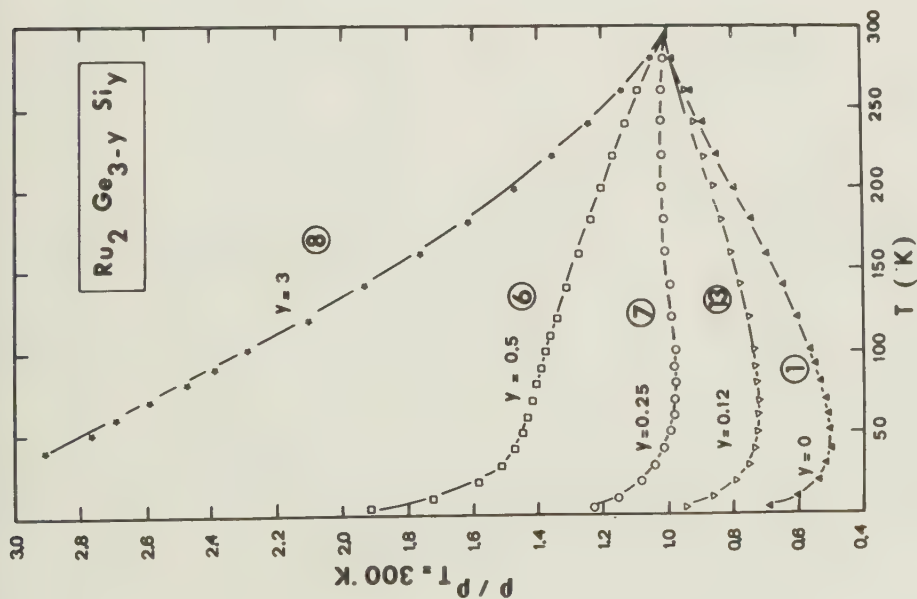


Fig. 22 a Résistivité électrique des composés $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ dans le domaine extrinsèque.

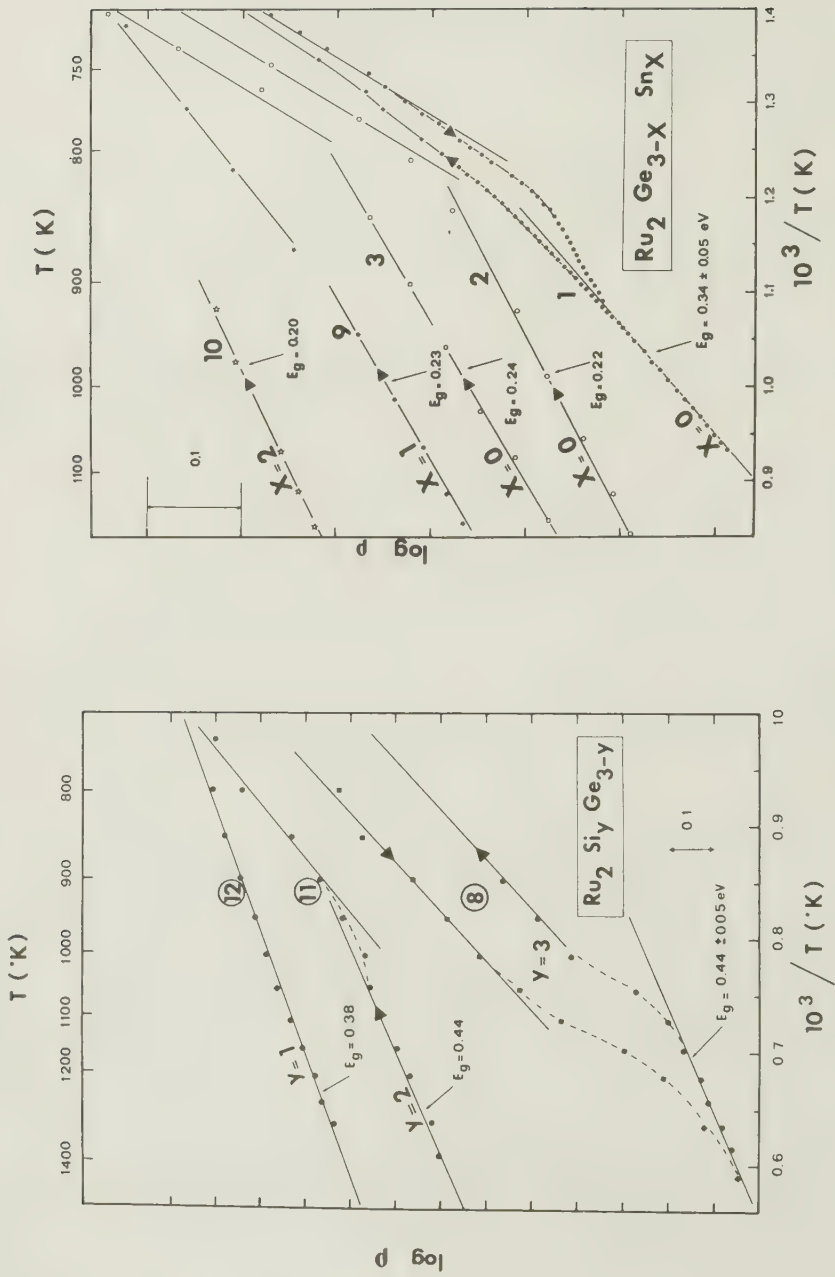


Fig. 23 a et b Détermination des largeurs de bande interdite E_g en fonction de la concentration.

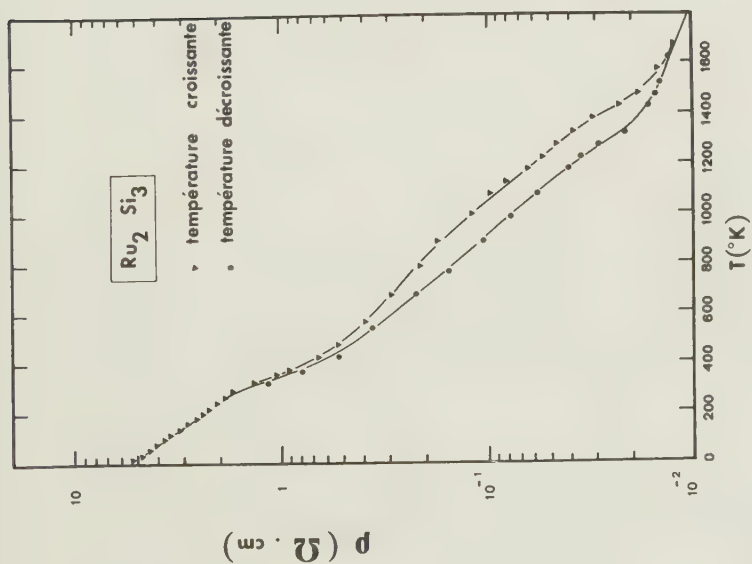


Fig. 24 a Résistivité électrique de Ru_2Si_3 en fonction de la température .

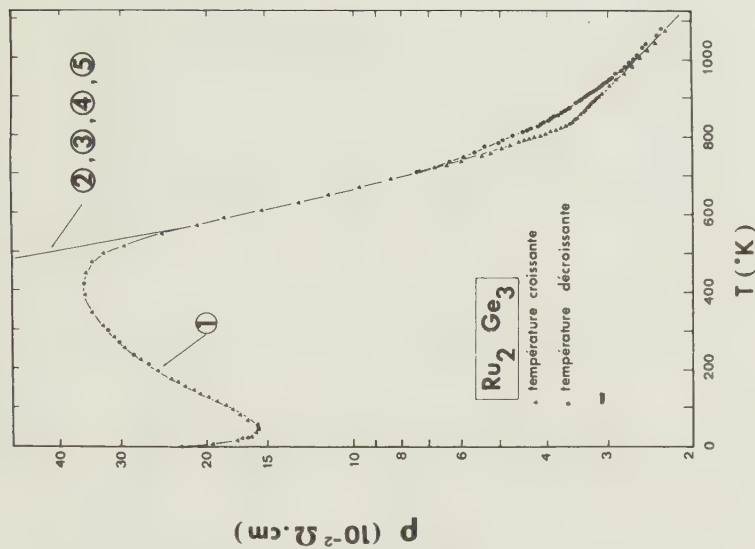


Fig. 24 b Résistivité électrique de différents échantillons de Ru_2Ge_3 en fonction de la température .

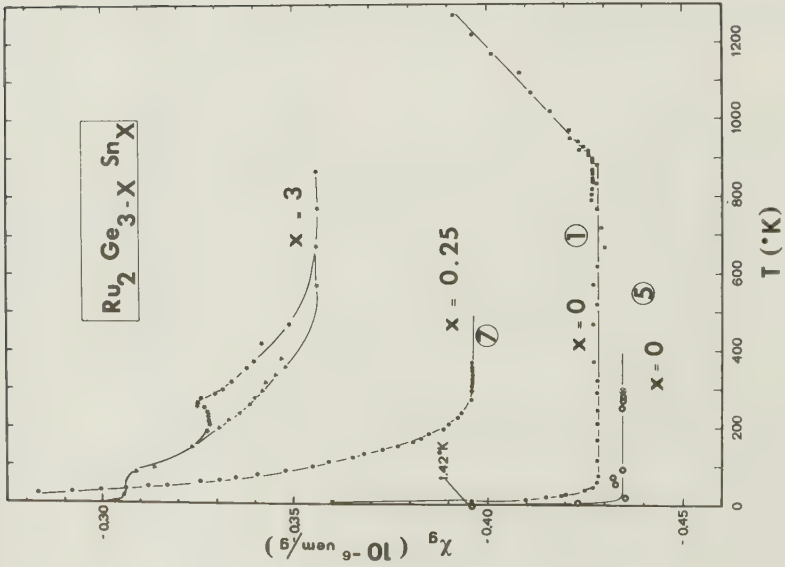


Fig. 25 Mesures de susceptibilité magnétique .

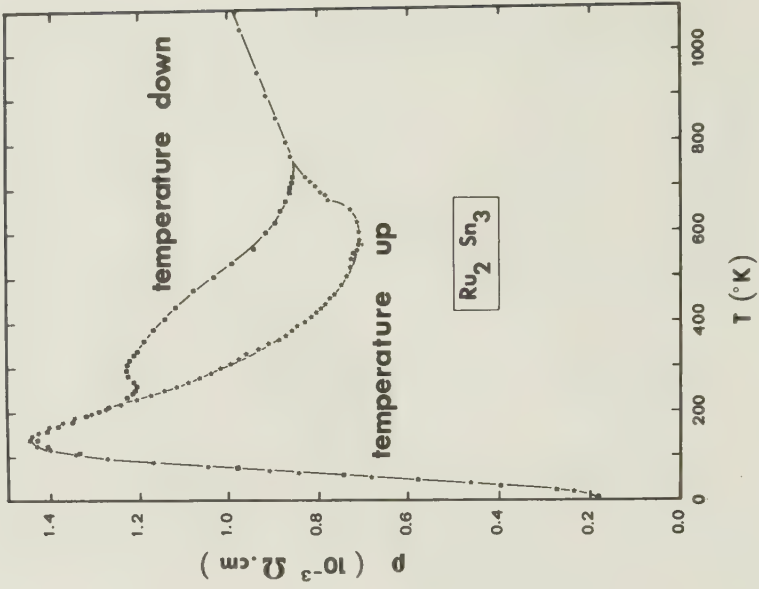


fig. 26 Mesure de résistivité électrique
pour Ru_2Sn_3 .

Afin de déterminer le comportement électronique de ces composés en fonction de la température, il est intéressant de comparer les résultats de la mesure de résistivité électrique avec ceux de la susceptibilité magnétique. Nous avons mesuré à cet effet la susceptibilité magnétique à basse température * et à haute température ** de quelques échantillons (Fig. 25).

Pour un semiconducteur, rappelons que la susceptibilité magnétique se compose essentiellement de 3 termes [4.25] et [4.26] .

$$\chi^{\text{tot}} = \chi_1 + \chi_i + \chi_c$$

χ_1 est la contribution indépendante de la température déterminée par le diamagnétisme de coeur et le paramagnétisme de Van Vleck.

χ_i est la contribution paramagnétique apparente seulement à basse température des électrons trappés (impuretés). Si ces électrons sont localisés uniquement sur des niveaux donneurs :

$$\chi_i = \frac{V_{\text{at}} \cdot n_d \cdot \mu_B^2}{M_{\text{at}} \cdot k \cdot T}$$

avec n_d déterminé par la différence entre le nombre total de donneurs et le nombre d'électrons dans la bande de conduction (nombre de donneurs neutres). Pour un gaz d'électrons libres très dilué (non dégénéré), la contribution des électrons de conduction χ_c est dépendante de la température et peut être paramagnétique ou diamagnétique suivant la valeur de la masse effective des électrons.

$$\chi_c = \frac{V_{\text{at}} \cdot n \mu_B^2}{M_{\text{at}} k T} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right\}$$

* Mesures effectuées par le Dr. A. Treyvaud et M. M. Pelizzone

** Mesure effectuée par mes soins chez Brown Boveri + Cie, Dättwil

Suivant le domaine de température, il est possible de séparer ces contributions. En effet à basse température, le nombre de porteurs de charge est très faible: χ_c est donc nul. A haute température, la résistivité d'impuretés est négligeable donc $\chi_i = 0$.

Nous remarquons sur la figure 25 que tous les composés sont diamagnétiques

Effet d'impuretés à basse température

On remarque pour Ru_2Ge_3 une contribution paramagnétique à basse température ($T < 50$ K). Si le minimum de résistivité électrique décelé à 50 K environ correspond bien à la température à laquelle toutes les impuretés sont ionisées, nous devons observer une variation linéaire de n_d en fonction de la température, n_d devant s'annuler à 50 K environ.

Nous avons reporté sur la figure 27 les résultats de cette analyse pour deux échantillons de Ru_2Ge_3 de pureté différente.

Pour Ru_2Ge_3 (1) synthétisé avec Ru (1) contenant 1000 ppm d'impuretés, nous obtenons par extrapolation à $T = 0$ une concentration de $5,7 \cdot 10^{18} \text{ é/cm}^3$. A 4,2 K, le nombre d'électrons de conduction déterminé par cette méthode ($n_{d0} - n_{dT}$) est de $0,4 \cdot 10^{18} \text{ é/cm}^3$. Cette mesure confirme donc les résultats obtenus par effet Hall et par la mesure de la chaleur spécifique.

Pour Ru_2Ge_3 (5) synthétisé avec Ru (2), aucun minimum de résistivité électrique n'a été observé. La susceptibilité magnétique n'a également montré qu'une très faible contribution paramagnétique à basse température. (Fig. La concentration n_{d0} extrapolée à $T=0$ est pour cet échantillon de $1,2 \cdot 10^{18} \text{ é/cm}^3$. Ceci est en accord avec le faible taux d'impuretés contenu dans Ru (2) : 112 ppm.

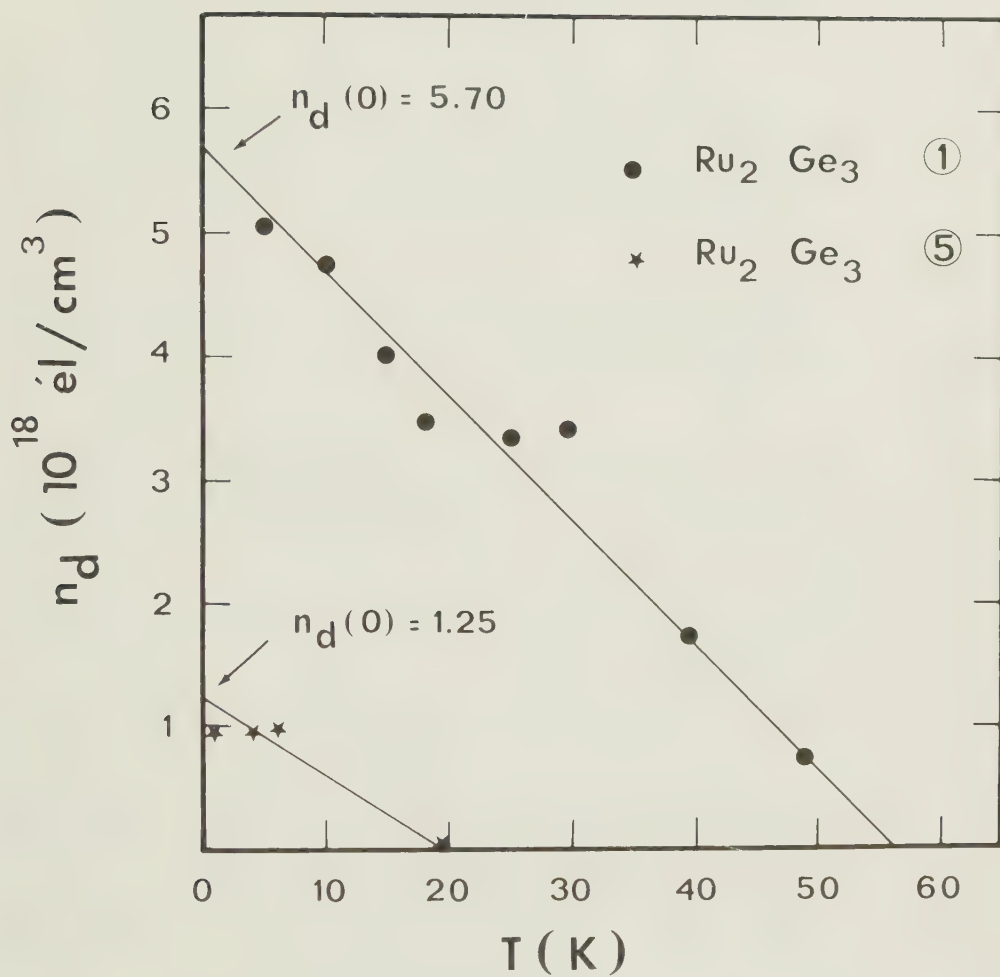


Fig. 27 Nombre de donneurs neutres en fonction de la température pour Ru_2Ge_3 déterminé par la mesure de la susceptibilité magnétique.

Ru_2Ge_3 à haute température : transition de phase

Nous remarquons pour Ru_2Ge_3 une contribution paramagnétique aux températures supérieures à 900 K. Nous savons que la largeur de la bande interdite varie à la température de transition. La susceptibilité magnétique ne sera sensible à cet effet que si le facteur dépendant de la masse effective est suffisamment grand.

Comme il n'est pas possible de déterminer par nos mesures le nombre absolu de porteurs de charge à haute température, nous l'évaluons par la relation :

$$n_i = 2 (k_B T / 2 \pi \hbar^2)^{3/2} \cdot (m_n^* m_p^*)^{3/4} \cdot \exp \left(- \frac{E_g}{2 k_B T} \right)$$

où n_i est la densité d'électrons de conduction dans le domaine intrinsèque.

Supposons pour simplifier que les masses effectives des électrons et des trous soient équivalentes :

$$m_p^* = m_n^* = m^*$$

et choisissons, en accord avec les mesures de résistivité électrique, des largeurs de bande interdite suivant le domaine de température :

$$T < T_c \implies E_g = 0,5 \text{ eV}$$

$$T > T_c \implies E_g = 0,34 \text{ eV}$$

La susceptibilité magnétique à haute température donnée par :

$$\chi^{\text{tot}} = \chi^{\text{dia}} + \chi_c$$

peut alors sous ces conditions être évalué par:

$$\chi^{\text{tot}} = \chi^{\text{dia}} + A.B \cdot T^{3/2} \cdot \exp \left(- \frac{E_g}{2 k_B T} \right)$$

avec

$$A = \frac{2 \cdot V_{at} \cdot \mu_B^2 \cdot k_B^{1/2}}{M_{at} \cdot (2\pi \hbar^2)^{3/2}}$$

$$B = \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right] \cdot (m^*)^{3/2}$$

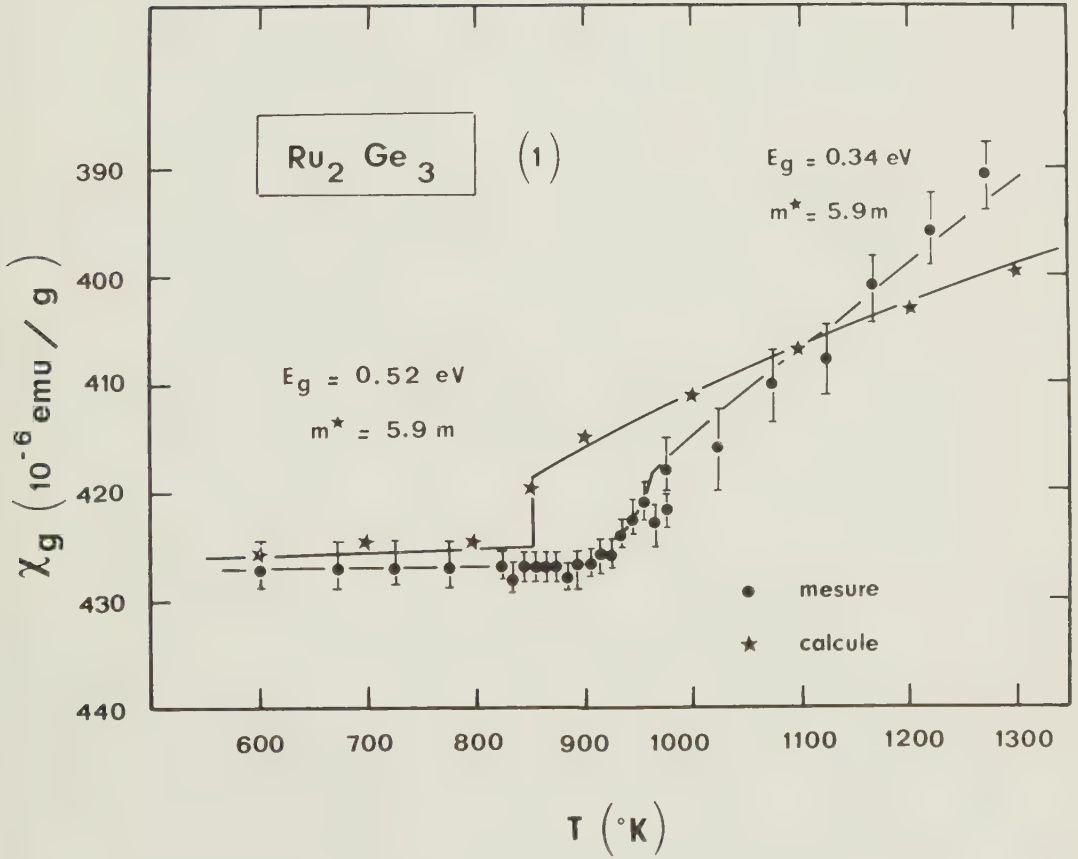


Fig 28 Susceptibilité magnétique à haute température pour Ru₂Ge₃.

Nous voyons à la figure 28 que l'accord entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est satisfaisant en choisissant une masse effective m^* telle que :

$$m^* = 6 m$$

Avec cette valeur, pour les températures inférieures à 800 K, la variation de la susceptibilité paramagnétique est inférieure à l'imprécision de mesure jusqu'à la température ambiante.

Ru_2Sn_3 : Transition de phase

La conductibilité électrique de caractère métallique est accompagnée lors de la transition de phase d'une très vaste hystérésis (Fig. 26). Cette hystérésis est confirmée par la mesure de susceptibilité magnétique (Fig. 27).

Nous ne connaissons pas le nombre d'électrons de conduction pour cette substance, cependant il est raisonnable de supposer que, par la valeur même de la résistivité électrique, le nombre d'électrons de conduction est suffisamment grand pour que la température de dégénérescence soit supérieure à 1000 K.

Dans ce cas, la susceptibilité magnétique est indépendante de la température ce que nous remarquons à haute température, ainsi qu'aux basses températures ($30 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$). Un léger effet dû aux impuretés est présent au-dessous de 30 K.

La mesure de la résistivité électrique permet d'affirmer que la phase haute température de Ru_2Sn_3 est caractérisée par une plus grande densité d'électrons de conduction que la phase basse température. Comme la susceptibilité totale de la phase haute température est plus diamagnétique que celle de la phase basse température, la contribution à la susceptibilité des électrons de conduction doit être négative, ce qui nous permet de donner une borne pour la valeur de la masse effective, en effet :

$$\left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right] < 0 \implies m^* < \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot m$$

Une mesure d'effet Hall à basse température et à haute température serait nécessaire afin de vérifier cette hypothèse.

4.5 CONCLUSIONS

L'étude de ces quelques composés nous a permis de découvrir de nouveaux semiconducteurs particuliers, en ce sens qu'ils subissent une transition de phase cristallographique lorsque la température varie.

Pour pouvoir effectuer les traitements thermiques convenables, nous avons dans une première étape, déterminé le diagramme d'équilibre du système Ru - Sn, qui est caractérisé par l'existence de deux phases intermédiaires Ru_3Sn_7 et Ru_2Sn_3 .

Tous les alliages de composition $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ et $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ subissent, à différentes températures, une transition de phases déplacive de premier ordre accompagnée par une large hystérésis. La transition de phases est caractérisée par le déplacement des atomes de Si, de Ge ou de Sn dans un réseau d'atomes de Ru pratiquement immobile. Le déplacement de ces atomes est réalisé en deux étapes : par exemple, lorsque la température décroît, nous avons observé sur Ru_2Sn_3 (fig 30) successivement :

1. Un déplacement discontinu de 1 Å au maximum
2. Un déplacement continu de 0,2 Å au maximum

Nous avons tenté en vain de mettre en évidence les températures de transition par analyse thermique différentielle sur les composés à base de Si et de Ge. En effet, aucun pic n'a été observé de manière répétitive. Un pic observé approximativement aux températures de transition lors du premier cycle thermique sur les échantillons non recuits au préalable est certainement dû à l'évolution des frontières entre domaines mûlés comme nous l'avons observé lors de l'étude métallographique. La chaleur latente associée à la transition de phase est très faible et nous n'avons pas réussi à l'observer.

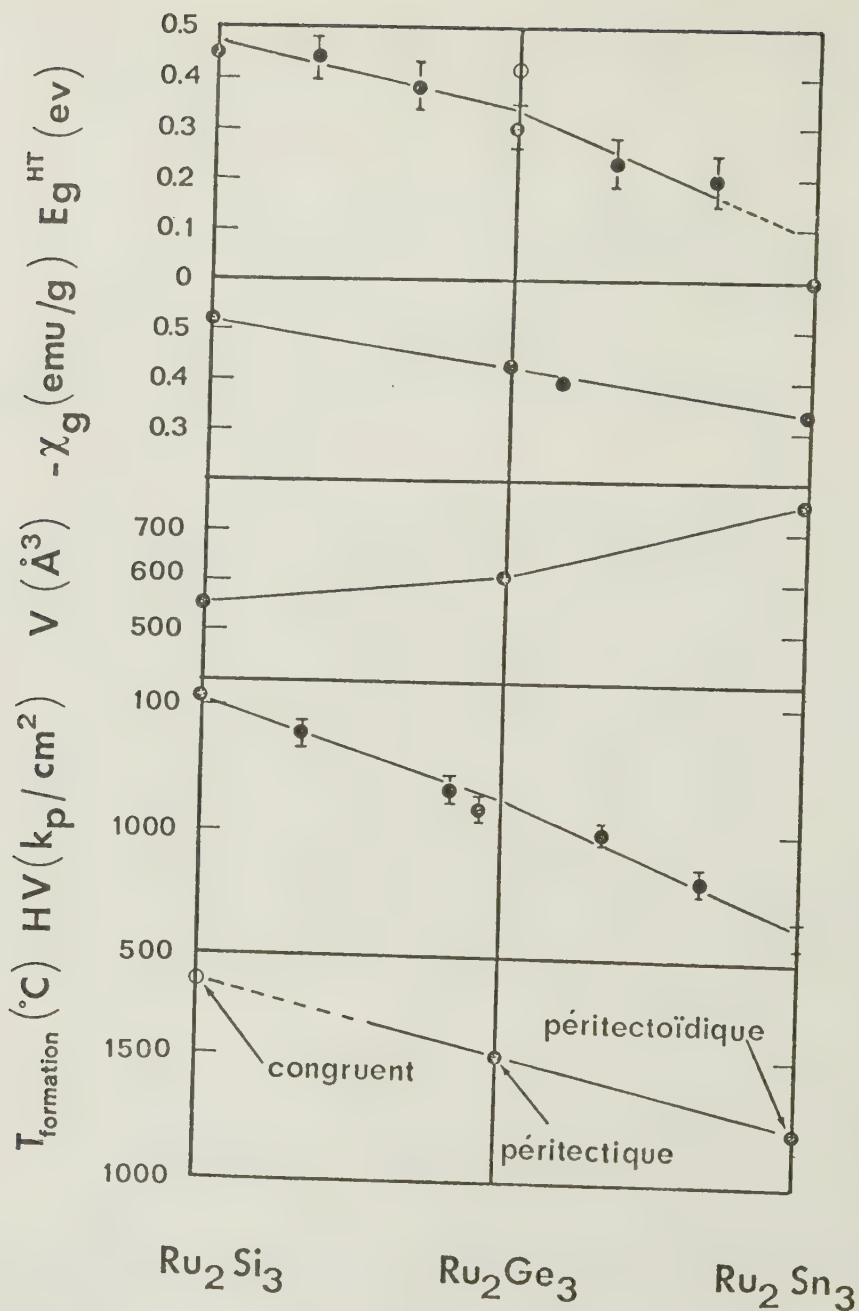


Fig. 29 Variation des propriétés physiques mesurée en fonction de la concentration dans les pseudoternaires $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ et $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$.

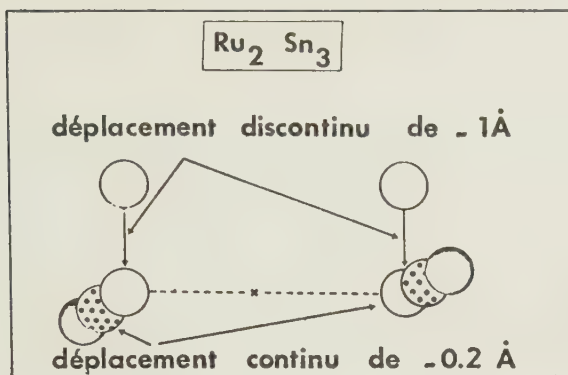


Fig. 24 Modèle de transition de phases
pour Ru_2Sn_3 .

La variation des propriétés physiques est monotone en fonction de la concentration (fig. 29), en particulier, nous avons observé une bonne corrélation entre le volume de la maille V , la microdureté HV et la température de formation de la phase "haute température" $T_{\text{formation}}$. Les températures de transition décroissent de 1100°C pour Ru_2Si_3 à 550°C pour Ru_2Ge_3 et à la température ambiante pour Ru_2Sn_3 .

Nous avons remarqué dans les pseudoternaires que la largeur de la bande interdite décroît linéairement avec la concentration aussi bien pour la structure haute température que pour la structure basse température et que, pour les composés $\text{Ru}_2\text{Ge}_{3-x}\text{Sn}_x$ avec $x > 2,5$, le recouvrement des bandes de valence et de conduction est sensible, ces alliages étant métalliques.

D'autre part, pour chaque concentration, la largeur de la bande interdite est plus grande dans la structure basse température que dans la structure haute température pour les composés semiconducteurs, et le recouvrement des deux bandes est plus important dans la structure haute température que dans la structure basse température pour les composés métalliques.

5. REFERENCES

- [2.1] Ch. Susz and K. Yvon
J. Appl. Cryst., 6 (1973) 295
- [2.2] R. Flükiger, Thèse No 1570
Université de Genève (1972)
- [3.1] J. B. Beck
Trans. AIME 206 (1956) 148
- [3.2] P. A. Beck
Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition
Elements.
John Wiley and Sons New York (1963)
- [3.3] B.K. Das and D.S. Lieberman
Acta Met. 23 (1975) 579
- [3.4] R. Flükiger, F. Heiniger and J. Muller
Eleventh int. conference on Low Temperature Physics
St Andrews 2 (1968) 1017
- [3.5] C. W. Chu, E. Bucher, A.S. Cooper and J.P. Maita
Phys. Rev. B4 (1971) 320
- [3.6] W. B. Pearson
The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.
John Wiley and Sons New York (1972)
- [3.7] E. Teatum, K. Gschneider and J. Waber
U.S Department of Commerce La - 2345 (1960)
Washington, D. C.
- [3.8] L. Pauling
J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 542
- [3.9] R.D. Shannon and C. T. Prewitt
Acta Cryst. B25 (1969) 925

- [3.10] A.R. Miedema
J. Less Common Met. 32 (1973) 117
- [3.11] A.R. Miedema, F.R. de Boer and P.F. de Chatel
J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 1558
- [3.12] A.R. Miedema
J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 1803
- [3.13] E.A. Starke, C.H. Cheng and P. Beck
Phys. Rev. 126 (1962) 1746
- [3.14] J. Yamaschita and S. Asano
Progress of Theoretical Physics 48 (1972) 2119
- [3.15] M. Belachovsky, J. Pierre and D. Ray
Phys. Rev. B6 (1972) 939
- [3.16] J. Pierre
C.R. Acad.Sc. Paris 267 (1968) 287
- [3.17] M. Marezio, P.D. Dernier and C.W Chu
Phys. Rev. B4 (1971) 2825
- [3.18] B.K. Das, M.A. Schmerling and D.S. Lieberman
Mater. Sci. Eng. 6 (1970) 248
- [3.19] M.A. Schmerling, B.K. Das and D.S. Lieberman
Met. Trans. 1 (1970) 3273
- [3.20] B.K. Das and D.S. Lieberman
Acta Met. 23 (1975) 579
- [3.21] F.A. Shunk
Constitution of binary alloys 2nd supplement.
Mc Graw-Hill (1969)
- [3.22] Refractory Metal Constituion Diagrams
WADD Technical Report 60 - 132 (1960)
- [3.23] L. Landau et E. Lifchitz
Physique statistique
Moscou (1967)
- [3.24] E. Raub und E. Röschel
Z. Metallkunde 57 (1966) 470

- [3.25] R. Flükiger, Thèse No 1570
Université de Genève (1972)
- [3.26] E.P. Butler and P.R Swann
Scripta Métallurgica 9 (1975) 9
- [4.1] W. Jeitschko and E. Parthé
Acta Cryst. 22 (1967) 417
- [4.2] D.J. Poutcharovsky and E. Parthé
Acta Cryst. B30 (1974) 2692
- [4.3] D.J. Poutcharovsky, K. Yvon and E. Parthé
J. Less Common Met. 40 (1975) 139
- [4.4] H.J. Wallbaum
Naturwissenschaften 32 (1944) 76
- [4.5] E. Raub and W. Fritzsche
Z. Metallkunde 53 (1962) 779
- [4.6] O. Schwomma, H. Nowotny and A. Wittmann
Monatsh. Chem. 94 (1963) 681
- [4.7] L.N. Finnie
J. Less Common Met. 4 (1962) 24
- [4.8] O. Schwomma, H. Nowotny and W. Wittmann
Monatsh. Chem. 95 (1964) 1538
- [4.9] M. Hansen
Constitution of binary alloys
Mc Graw-Hill (1958)
- [4.10] R. Elliot
Constitution of binary alloys (1st supplement)
Mc Graw-Hill (1965)
- [4.11] F.A. Shunk
Constitution of binary alloys (2nd supplement)
Mc Graw-Hill (1969)
- [4.12] H. Debray
C.R. Acad.Sc. Paris 104 (1887) 1470

- [4.13] B. Aronsson and J. Åselius
Acta Chem. Scand. 15 (1961) 1571
B. Aronsson, J. Åselius and E. Steinberg
Nature 183 (1959) 1318
- [4.14] W.L. Korst, L.N. Finnie and A.W. Scarcy
J. Phys. Chem. 61 (1957) 1541
- [4.15] International Tables for X-Ray Crystallography
Vol. 1 Symmetry Groups
The Kynoch press Birmingham
- [4.16] K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé
A Fortran IV Program for the Intensity Calculation
of Powder Patterns. Université de Genève (1969)
- [4.17] D. Turnbull and R. E. Cech
J. appl. Phys. 21 (1950) 804
- [4.18] E. Ascher
Les transitions de phases
13 ème cours de perfectionnement de l'AVCP (1971)
- [4.19] E. Anderson and W. Hume-Rothery
J. Less Common Met. 2 (1960) 443
- [4.20] A. Roos
Technique métallographique
Dunod Paris (1960)
- [4.21] D. Turnbull and R.E. Cech
J. Applied Phys. 21 (1950) 804
- [4.22] T. Takamori, R. Messier and R. Roy
Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 201
- [4.23] J. Cornet and D. Rossier
Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 304
- [4.24] O. Folberth, O. Madelung and H. Weiss
Z. Naturforsch. 92 (1954) 954
- [4.25] E. Sonder and K.K. Stevens
Phys. Rev. 110 (1958) 1027
- [4.26] D.H. Martin
Magnetism in solids
London Iliffe Books Ltd. (1967)

